

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER Mülheim-Ruhr, F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN - Berlin - Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID - München, F. M. JAEGER-Groningen, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

**G. Tammann**  
Göttingen

und

**Wilhelm Biltz**  
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Hefen von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 8. April 1932

# Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufs bei der Redaktion beigelegt	Seite
WERNER FISCHER und OTTO RAHLFS-Hannover: Dampfdrucke und Dampfdichten von Aluminiumhalogeniden. (Zugleich 2. Mitteilung über Molekulargewichtsbestimmungen mittels der HORSTMANNschen Kombination von Dampfdruckmessungen.) Unter Mitarbeit von BERTHOLD BENZE. Mit 10 Figuren im Text. (23. Januar 1932.) . . . . .	1
B. GARRE und A. MÜLLER-Danzig-Langfuhr: Aushärtbare Blei-Nickel-Cadmiumlegierungen. Mit 2 Figuren im Text. (17. Januar 1932.) . .	42
ROBERT SCHWARZ und FRITZ HEINRICH-Frankfurt a. M.: Beiträge zur Chemie des Germaniums. IX. Mitteilung. Über die Germanate der Alkali- und Erdalkalimetalle. Mit 7 Figuren im Text. (10. Januar 1932.)	43
J. JANITZKI-Dresden: Über die selenigsauren Salze des Natriums und des Kaliums. Mit 8 Figuren im Text. (18. Januar 1932.) . . . . .	49
G. TAMMANN und K. L. DREYER-Göttingen: Die Wachstumsformen von Metallkristallen. Mit 5 Figuren im Text. (11. Februar 1932.) . . .	77
W. G. BURGERS-Eindhoven (Holland): Die Kristallstruktur des $\beta$ -Zirkons. Mit einer Figur im Text. (28. Januar 1932.) . . . . .	81
WALTER QVIST und ALMAR LUND-Åbo: Über die Pufferwirkung von Wolframatlösungen. Mit 2 Figuren im Text. (19. Januar 1932.) . .	87
E. V. BRITZKE und A. F. KAPUSTINSKY-Moskau: Die Affinität von Metallen zu Schwefel. II. Mitteilung. Thermische Dissoziationsgleichgewichte der Sulfide von Silber, Kupfer und Arsen. Mit 8 Figuren im Text. (8. Dezember 1931.) . . . . .	95
A. SIEVERTS und W. PETZOLD-Jena: Binäre Systeme: Nitrate von Metallen der zweiten Gruppe des periodischen Systems und Wasser. I. $Mg(NO_3)_2-H_2O$ . Mit 4 Figuren im Text. (23. Januar 1932.) . . .	113
R. FRICKE und B. WULLHORST-Greifswald: Die Energiedifferenzen verschiedener Modifikationen der kristallisierten Hydroxyde von Beryllium und Aluminium und die Bildungswärmen von kristallisiertem Zink- und Berylliumhydroxyd. (30. Dezember 1931.) . . . . .	127
G. TAMMANN und A. v. LÖWIS OF MENAR-Göttingen: Über das Verhalten des Poloniums bei der Kristallisation von Metallen. Mit 19 Figuren im Text. (20. Januar 1932.) . . . . .	145
A. HANTZSCH-Leipzig: Über Säurehydrate und Hydroxoniumsalze. Mit 2 Figuren im Text. (9. Februar 1932.) . . . . .	163
J. ZAWADZKI-Warszawa: Zur Kenntnis des Systems Calcium-Schwefel-Sauerstoff. (29. Januar 1932.) . . . . .	180
JOSEF HOFFMANN-Wien: Über Bestrahlungs- und Eigenfärbungen, sowie Fluoreszenzen verschiedener Gläser. (28. Januar 1932.) . . . . .	193
H. DÜNWALD und C. WAGNER-Jena: Thermodynamische Untersuchungen zum System Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff. II. Entgegnung auf die Bemerkungen von W. KRINGS. (12. Februar 1932.) . . . . .	205



# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 205, Heft 1—2

April 1932

## Dampfdrucke und Dampfdichten von Aluminiumhalogeniden<sup>1)</sup>

[Zugleich 2. Mitteilung über  
Molekulargewichtsbestimmungen mittels der Horstmann'schen  
Kombinierung von Dampfdruckmessungen<sup>2)</sup>]

Von WERNER FISCHER und OTTO RAHLFS,  
unter Mitarbeit von BERTHOLD BENZE<sup>3)</sup>

Mit 10 Figuren im Text

Inhalt: Einleitung S. 1. — 1. Bestimmung der Dampfdichten. a) Literatur und Methode S. 3; b) Apparatur S. 4; c) Die Messungen S. 6. — 2. Messung der Sättigungsdrucke. a) Literatur und Methode S. 13; b) Apparaturen S. 14;  $\alpha$ ) Isoteniskop S. 15;  $\beta$ ) Siedemethode S. 16;  $\gamma$ ) RUFF'sche Gewichtsmethode S. 17;  $\delta$ ) Überführungsversuche S. 20; c) Messungen S. 23. — 3. Auswertung der Messungsergebnisse. a) Folgerungen aus den Messungen der Dampfdichten S. 31; b) Die Verdampfungswärmen S. 33; c) Übersicht über die Ergebnisse S. 35. — Zusammenfassung S. 40.

### Einleitung

Wie W. BILTZ durch Beurteilung auf Grund von elektrischer Leitfähigkeit, Molvolumen und Ausdehnungskoeffizienten zeigen konnte<sup>4)</sup>, gehören Aluminiumbromid und -jodid zu den Molekül-aggregaten<sup>5)</sup>, während Aluminiumchlorid nur eine Molekülschmelze

<sup>1)</sup> Über einen Teil der vorliegenden Ergebnisse wurde am 21. Juli 1931 vor dem Hannoverschen Bezirksverein Deutscher Chemiker vorgetragen. Referat: Z. angew. Chem. 44 (1931), 708.

<sup>2)</sup> 1. Mitteilung: Die Molekulargröße von Goldchlorid. W. FISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 333.

<sup>3)</sup> Über den Anteil der Verfasser sei bemerkt, daß die Messungen nach der RUFF'schen Gewichtsmethode von B. BENZE ausgeführt wurden, während die übrigen Messungen fast ausschließlich von O. RAHLFS stammen. W. FISCHER.

<sup>4)</sup> Vgl. die Zitate Z. anorg. u. allg. Chem. 200 (1931), 332 unter Anm. 1.

<sup>5)</sup> Nach einem Vorschlag von W. BILTZ seien Stoffe, die im Kristall und in der Schmelze aus in sich geschlossenen Molekülen aufgebaut sind, als „Molekül-aggregate“, die in beiden Zuständen Ionen als selbständige Bausteine enthaltenden Stoffe als „Ionenaggregate“ bezeichnet.

bildet, im festen Zustand aber wahrscheinlich ein Schichtengitter besitzt. Das Chlorid, das demnach als „Übergangsglied“ zwischen Molekül- und Ionenaggregaten zu bezeichnen ist, erleidet also beim Schmelzen einen Wechsel der Konstitution.

Derartige Übergangsglieder beanspruchen nun ein erhöhtes Interesse, weil sie uns zeigen können, in welcher Weise die Eigenschaften der Ionenaggregate in die davon stark abweichenden der Molekülaggregate übergehen, und weil dabei evtl. gewisse Zusammenhänge besonders klar zutage treten. Es konnte früher<sup>1)</sup> nachgewiesen werden, daß mit dem Konstitutionswechsel des Aluminiumchlorids beim Schmelzen eine besonders große Energieaufnahme verbunden ist, und daß das feste Aluminiumchlorid sich im Wärmeinhalt in charakteristischer Weise vom Bromid und Jodid unterscheidet. In der vorliegenden Untersuchung sollte geprüft werden, ob sich entsprechende Unterschiede auch in den Dampfdrucken und Verdampfungswärmen zeigen.

Zur Auswertung dieser Messungen benötigte man die Kenntnis der Dampfdichten. Da die Genauigkeit der vorliegenden Literaturwerte dazu nicht ausreichte, und da ferner auch für die gasförmigen Aluminiumhalogenide eine Charakterisierung in energetischer Hinsicht (Dissoziationswärme der Doppelmoleküle) wünschenswert erschien, wurden die Dampfdichten im Dissoziationsgebiet der Doppelmoleküle und im gesättigten Dampf neu bestimmt.

Die Aluminiumhalogenide besitzen eine extreme Empfindlichkeit gegen Spuren von Wasser und z. T. auch gegen Sauerstoff; es mußten deshalb in einigen Fällen neue Verfahren zur Messung ausgearbeitet werden; aus dem gleichen Grunde wurde ferner besonderes Gewicht auf eine gegenseitige Kontrolle der Messungen durch mehrere verschiedene Verfahren gelegt. Diese Methoden bieten nun aber die Möglichkeit, die Messungen auch auf andere, ähnlich empfindliche Stoffe auszudehnen, die bisher noch nicht oder nur mit primitiven Hilfsmitteln untersucht worden sind; wir möchten deshalb den im folgenden beschriebenen Apparaturen eine allgemeinere Bedeutung zumessen.

Die Präparate wurden aus 99,8%igem Al hergestellt, wie es früher beschrieben wurde.<sup>2)</sup> Das Einbringen in die Apparaturen geschah stets durch Einsublimieren im Hochvakuum oder in einem Strom gereinigten Wasserstoffs.

<sup>1)</sup> W. FISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 332.

<sup>2)</sup> W. FISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 334.



## I. Bestimmung der Dampfdichten

### a) Literatur und Methode

Über die Dampfdichten der Aluminiumhalogenide liegen eine Reihe älterer Arbeiten<sup>1)</sup> vor, die aber z. T. zu widersprechenden Ergebnissen führten. In der letzten dieser Abhandlungen ziehen NILSON und PETTERSSON für das Aluminiumchlorid den Schluß, bei genügend hoher Temperatur (oberhalb 800°) entspreche die Dampfdichte zwar der monomolekularen Formel  $\text{AlCl}_3$ , nach tieferen Temperaturen zu aber erfolge eine stetige Zunahme der Molekülgröße bis über das doppelte Molekulargewicht hinaus. Da alle diese Messungen mit der Zeit entsprechenden, primitiven Hilfsmitteln angestellt sind, erschien eine Nachprüfung jedenfalls wünschenswert.

Als Meßmethode kam hauptsächlich ein Verfahren in Frage, wie es ähnlich z. B. von BODENSTEIN<sup>2)</sup> zur Bestimmung der Dampfdichte von Jod benutzt worden ist. In ein Gefäß vom Volumen  $V$  wird eine Menge von  $E$  Gramm Substanz gebracht, das Gefäß dann auf eine Temperatur  $T$  erhitzt und der sich einstellende Druck  $P$  bestimmt. Ist  $M$  das gesuchte Molekulargewicht unter diesen Bedingungen, so gilt im Bereich der idealen Gasgesetze:  $\frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{E}{M}$ , woraus sich  $M$  berechnen läßt. Indem man mehrere zusammengehörige Werte von  $P$  und  $T$  bestimmt, lassen sich also mit einer Einwaage mehrere Dampfdichtebestimmungen bei verschiedenen Bedingungen durchführen.

Zur Entscheidung, ob noch höhere Polymere als Doppelmoleküle auftreten, war es wünschenswert, die Messungen bis zu möglichst tiefen Temperaturen auszudehnen. Der beschriebenen Methode ist aber eine gewisse Grenze dadurch gesetzt, daß bei Annäherung an den Sättigungszustand Adsorptionerscheinungen auftreten, die ein zu großes Molekulargewicht vortäuschen. Frei von diesem Fehler und gerade für Messungen im gesättigten Dampf anwendbar ist das HORSTMANN'sche Prinzip<sup>3)</sup>, das auf einem Vergleich von direkten Dampfdruckbestimmungen mit Überführungsmessungen beruht. Es

<sup>1)</sup> DEVILLE u. TROOST, Compt. rend. **45** (1857), 821; Ann. de ch. et de Ph. (3) **58** (1860), 257; L. F. NILSON u. O. PETTERSSON, Z. phys. Chem. **1** (1887), 459; C. FRIEDEL u. J. M. CRAFTS, Compt. rend. **106** (1888), 1764; L. F. NILSON u. O. PETTERSSON, Z. phys. Chem. **4** (1889), 206.

<sup>2)</sup> G. STARCK u. M. BODENSTEIN, Z. Elektrochem. **16** (1910), 961.

<sup>3)</sup> Vgl. W. FISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), 333.

wurden auch derartige Messungen ausgeführt, die unter 2c im Zusammenhang mit den Dampfdruckmessungen beschrieben werden sollen.

### b) Apparatur

Bei der Messung der Dampfdichte kam es auf eine Bestimmung von Volumen, Temperatur, Druck und Einwaage an. Das Volumen wurde durch Auswägen mit Wasser bzw. Quecksilber bestimmt. Die Erhitzung des Dampfdichtegefäßes erfolgte in einem Bad aus geschmolzenem Zinn, das in einem Porzellanbecher elektrisch geheizt wurde; zwischen dem oberen und unteren Teile des Heizbades war keine merkliche Temperaturdifferenz festzustellen. Zur Temperaturmessung bediente man sich eines Pt/Pt-Rh-Thermoelements in Verbindung mit einem Millivoltmeter, das bei den Schmelzpunkten von Zn und Sb geeicht worden war.

Zur Druckmessung hätte man ein Quarzspiral- oder -membranmanometer verwenden können. Da aber mit der Möglichkeit zu rechnen war, daß die Aluminiumhalogenide den Quarz angreifen könnten, und eine Reinigung solcher Instrumente schwierig ist, verwandte man ein abgekürztes Manometer mit geschmolzenem Zinn als Nullinstrument und kompensierte den auftretenden Druck mit Wasserstoff. Dies Verfahren bewährte sich sehr gut.

Zunächst verwandte man einen Apparat ähnlich dem Isoteniskop von SMITH und MENZIES.<sup>1)</sup> Dieses Gerät wurde in geschmolzenem K/NaNO<sub>3</sub>-Gemisch in einem Ofen mit seitlicher Schauvorrichtung zur Beobachtung des Nullmanometers erhitzt. Da aber die obere Benutzungsgrenze des Nitratgemisches bei etwa 500° liegt, ging man zu dem erwähnten Zinnbad über, mußte dann aber eine andere Ablesungsvorrichtung für das nunmehr in dem undurchsichtigen Zinnbad befindliche Nullmanometer schaffen. Als solche erwies sich ein kleiner Quarzschwimmer mit einer langen, über den Ofen herausragenden Spitze brauchbar. Besser bewährte es sich jedoch, das Nullmanometer außerhalb des Zinnbades gesondert zu erhitzen.

Die endgültige Apparatur zeigt Fig. 1. *B* ist das Meßgefäß von etwa 70 cm<sup>3</sup> Inhalt, *N* das Nullmanometer, *A* diente zum Einbringen der Einwaage (vgl. später), *C* zu einer Schlußanalyse. Das als Manometerflüssigkeit dienende Zinn wurde durch ein übergeschobenes weites Quarzrohr *Q* mit Cr-Ni-Draht-Heizwicklung ohne äußeren Wärmeschutz etwa 100° über den Kondensationspunkt des zu messenden Stoffes erhitzt. Zwischen den Windungen der Heizwicklung war genügend Platz, um das Manometer auf etwa 0,4 mm Sn entsprechend 0,2 mm Hg genau abzulesen. Die lichte Weite der

<sup>1)</sup> A. SMITH u. A. C. W. MENZIES, Journ. Am. chem. Soc. **32** (1910), 897.



Manometerrohre soll nicht zu klein sein; gute Erfahrungen machten wir mit solchen von 6 mm Durchmesser. *B* und *N* waren durch die Kapillare *K* von 1 mm Lumen verbunden, die durch eine in Asbest verpackte Heizwicklung etwa ebenso hoch wie das Zinnmanometer erhitzt wurde. Das Gefäß *B* wurde bis zur Marke *H* in das Zinnbad eingetaucht.<sup>1)</sup> Der Ansatz *T* diente zur Befestigung des Apparats, der

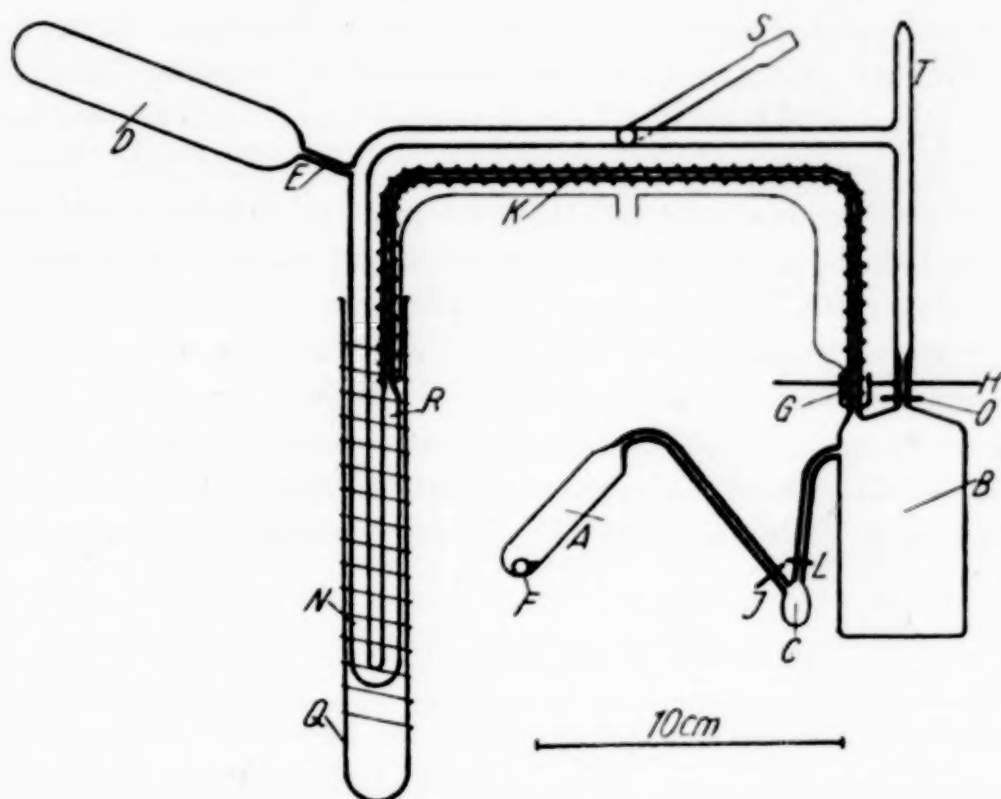


Fig. 1. Apparatur zur Dampfdichtemessung

durch das Eintauchen in das Zinnbad einen erheblichen Auftrieb erfuhr. — Der Schliff *S* führte zur Pumpe, zu dem Hg-Manometer (Ablesung auf 0,1 mm geschätzt) und der Wasserstoffzuleitung (käuflicher Elektrolytwasserstoff). Der ganze Apparat, soweit er in der Figur gezeichnet ist, bestand aus Quarzglas.

Der Gang eines Versuches war der folgende: Das Zinn für das Manometer wurde zunächst in fester Form in *D*, ein zugeschmolzenes, vorher gewogenes Kölbchen *F* mit Substanz in *A* eingeführt und der Apparat an diesen beiden Stellen zugeschmolzen. Dann heizte man das ganze Gerät außer *D* und *A* mehrere Stunden lang im Vakuum einer Volmerpumpe mit dem Gasgebläse aus, während gleichzeitig die elektrische Heizung für die Kapillare eingeschaltet wurde. Darauf wurde das Manometermetall in *D* geschmolzen, und im Vakuum etwa 20 Minuten lang auf Rotglut erhitzt, wobei man das ganze Gerät um den Schliff *S* derart drehte, daß das geschmolzene Zinn das Rohr *D* in dünner Schicht erfüllte und so

<sup>1)</sup> Damit das Zinn nicht mit dem Heizdraht für die Kapillare in Berührung kam, war zunächst eine Glocke *G* vorgesehen. Doch erwies sich diese hier und auch bei anderen Versuchen mit einem Öl- oder Nitratbad als entbehrlich.

von gelösten Gasen befreit werden konnte. Schließlich wurde das Zinn unter geeigneter Drehung des Apparates um *S* nach *N* herabgeschmolzen, wobei ein geringer Rest mit Verunreinigungen in der Kapillare bei *E* zurückblieb. Sofort anschließend wurde der bereits angeheizte Quarzofen *Q* übergeschoben.

Nunmehr erhitze man die Stelle, wo die Substanzkirsche *F* lag, vorsichtig von außen mit kleiner Flamme bis zum Schmelzen der Substanz. Dieses Kölbchen war so weitgehend mit Substanz gefüllt<sup>1)</sup>, daß es durch die Volumzunahme beim Schmelzen gesprengt wurde. Nachdem man dann die Substanz nach *C* und *B* hinübersublimiert und bei *J* abgeschmolzen hatte, konnte man durch Rückwägung der in *A* befindlichen Splitter des zersprengten Kölbchens die Einwaage bestimmen. Bisher hatte man ununterbrochen die Volmerpumpe von *S* aus wirken lassen; jetzt erst wurde die Verbindungskapillare bei *O* zugeschmolzen und dann das Zinnheizbad von unten über das Meßgefäß *B* geschoben. Dabei bestand die Gefahr, daß durch zu rasche Erhitzung der Druck so plötzlich anstieg, daß das Manometermetall in *N* verspritzte; das Zinnbad stand deshalb auf einem kleinen Tisch, der durch Betätigung dreier Schrauben an den Ecken sehr langsam und gleichmäßig gehoben werden konnte. Zur Beendigung der Versuchsreihe wurde das Zinnbad ebenso vorsichtig entfernt, alle Substanz nach *C* sublimiert und dieses Kölbchen bei *L* abgeschmolzen. Man bestimmte unter Berücksichtigung des Auftriebs des evakuierten Kölbchens *C* die darin befindliche Substanzmenge („Auswaage“) und analysierte sie.

### c) Die Messungen

α) Aluminiumbromid und -jodid. In Tabelle 1 sind zunächst die Messungsergebnisse für das Bromid und Jodid unter Fortlassung einer Reihe von weniger genauen Vorversuchen mitgeteilt. Unter  $T_B$  findet sich die absolute Temperatur des Meßgefäßes *B* (vgl. Fig. 1), unter *P* der abgelesene Druck in Millimeter Hg von 0° C. Am Kopf jeder (mit römischen Ziffern bezeichneten) Messungsreihe sind die Zahlen für Einwaage, Auswaage und Analyse verzeichnet. Der Mittelwert daraus wurde der Auswertung zugrunde gelegt und ist als *M*, in Millimolen dimeres  $\text{Al}_2\text{Hal}_6$  ausgedrückt, ebenfalls angegeben.

Die Auswaage bei der Versuchsreihe  $\text{AlBr}_3$  I konnte nicht bestimmt werden, da das Gerät nach Versuch Nr. 4 zerbrochen war. Die Einwaage für die Versuchsreihe  $\text{AlJ}_3$  I ist wesentlich zu hoch, weil beim Eindestillieren etwas Substanz durch *O* (vgl. Fig. 1) entwichen war.

Bei der Auswertung mußte dafür korrigiert werden, daß die Temperatur  $T_K$  der Verbindungskapillare *K* und  $T_R$ , d. i. diejenige des Gasraumes über dem Manometer bei *R* (vgl. Fig. 1), nicht mit  $T_B$  übereinstimmten. Die Zahlen-

<sup>1)</sup> Man erreichte das dadurch, daß in dies kleine Quarzgefäß, das zunächst mit einer Kapillare an eine Vakuumsublimationsapparatur angeschmolzen war, möglichst viel Substanz hineinsublimiert wurde; dann wurde die Kapillare dicht am Gefäß abgeschmolzen, während das Substanzkölbchen in Wasser gekühlt wurde. — Durch vorheriges Auswägen der kleinen Kölbchen mit Wasser konnte man die Einwaage auf ungefähr 10–20 mg genau dosieren.



Tabelle 1  
Dampfdichtemessungen

Nr.	$T_B$	$1/T_B \cdot 10^3$	$P$ mm	$T_K$	$T_R$	$n_{(K+R)}$ in Millimolen $\text{Al}_2\text{Hal}_6$	$M_{\text{kor.}}$	$m$ in Milli- molen	$p_1$	$p_2$	$K_p =$ $p_1^2 : p_2$	$\log$ $K_p$
bezogen auf mm												

Aluminiumbromid

I. Volumina:  $B = 71,41 \text{ cm}^3$ ;  $K + R = 1,263 \text{ cm}^3$

Einwaage = 0,1935 g  $\text{Al}_2\text{Br}_6$

$M = 0,3627$  Millimole  $\text{Al}_2\text{Br}_6$

1	613	1,631	203,2	617		0,3627	0,3864	24,9	178,3	3,5	0,542
2	687	1,455	261,5	656	0,0071	0,3556	0,4360	96,4	165,1	56	1,751
3	778	1,282	366,6	647	0,0104	0,3523	0,5397	254,7	111,9	579	2,763
4	846	1,182	447,3	640	0,0126	0,3501	0,6056	377,4	69,9	2040	3,309

II. Volumina:  $B = 73,84 \text{ cm}^3$ ;  $K = 0,485 \text{ cm}^3$ ;  $R = 0,434 \text{ cm}^3$

Einwaage = 0,2231 g  $\text{Al}_2\text{Br}_6$

Auswaage = 0,2228 g „

Analyse: 0,4726 g  $\text{AgBr} = 0,2237 \text{ g}$  „

$M = 0,4184$  Millimole  $\text{Al}_2\text{Br}_6$

1	605	1,653	222,8	566	621	0,0052	0,4132	0,4362	23,5	199,3	2,8	0,442
2	677	1,477	278,3	550	615	0,0068	0,4116	0,4869	86,1	192,2	39	1,586
3	747	1,339	359,4	612		0,0082	0,4102	0,5698	201,4	158,0	256	2,409
4	805	1,243	439,7	614		0,0101	0,4083	0,6469	324,4	115,3	912	2,960
5	854	1,170	512,7	613		0,0118	0,4066	0,7110	439,0	73,7	2620	3,418
6	788	1,269	416,3	557	621	0,0103	0,4081	0,6257	289,5	126,7	662	2,821
7	694	1,441	299,3	617		0,0069	0,4115	0,5108	116,4	182,9	74	1,869

Aluminiumjodid

I. Volumina:  $B = 71,93 \text{ cm}^3$ ;  $K = 0,37 \text{ cm}^3$ ;  $R = 0,30 \text{ cm}^3$

(Einwaage = 0,4247 g  $\text{Al}_2\text{J}_6$ )

Auswaage = 0,4198 g „

Analyse: 0,7248 g  $\text{AgJ} = 0,4195 \text{ g}$  „

$M = 0,5144$  Millimole  $\text{Al}_2\text{J}_6$

1	676	1,479	418,6	743	696	0,0038	0,5106	0,7145	238,9	179,7	318	2,502
2	750	1,333	555,6	727		0,0052	0,5092	0,8547	449,1	106,5	1890	3,278
3	819	1,221	663,3	739		0,0060	0,5084	0,9344	604,8	58,5	6250	3,796
4	843	1,188	692,1	736		0,0065	0,5079	0,9472	642,0	50,1	8220	3,915
5	723	1,383	503,8	736		0,0045	0,5099	0,8040	368,6	135,2	1010	3,002
6	692	1,445	447,0	738	708	0,0042	0,5102	0,7453	281,9	165,1	482	2,683

II. Volumina:  $B = 71,92 \text{ cm}^3$ ;  $K = 0,37 \text{ cm}^3$ ;  $R = 0,30 \text{ cm}^3$

Einwaage = 0,3155 g  $\text{Al}_2\text{J}_6$

Auswaage = 0,3148 g „

Analyse: 0,5442 g  $\text{AgJ} = 0,3150 \text{ g}$  „

$M = 0,3863$  Millimole  $\text{Al}_2\text{J}_6$

1	614	1,629	248,3	724		0,0022	0,3841	0,4665	87,7	160,6	48	1,680
2	678	1,475	333,1	724		0,0030	0,3833	0,5668	215,6	117,5	396	2,598
3	708	1,412	371,0	738	709	0,0034	0,3829	0,6045	272,0	99,0	747	2,873
4	744	1,344	418,3	738	713	0,0048	0,3815	0,6486	344,6	73,7	1610	3,207
5	707	1,414	366,1	727		0,0033	0,3830	0,5974	262,8	103,3	668	2,825
6	676	1,479	323,1	730		0,0028	0,3835	0,5514	196,8	126,3	307	2,487
7	656	1,524	303,3	731		0,0026	0,3837	0,5334	170,3	133,0	218	2,338
8	644	1,553	281,9	765	725	0,0023	0,3840	0,5050	135,1	146,8	116	2,065

werte für  $T_K$  und  $T_R$  sind in Tabelle 1 mit aufgeführt; in den meisten Fällen stimmen sie untereinander so nahe überein, daß nur eine mittlere Temperatur für beide benutzt zu werden brauchte. Am Kopf jeder Versuchsreihe sind die

entsprechenden Volumina angegeben:  $B$  bedeutet dasjenige des Meßgefäßes  $B$  einschließlich  $C$ ,  $K$  das der Kapillare und  $R$  das des Raumes über dem Manometer. Aus Temperatur, Druck und Volumen der beiden letzteren Räume wurde nun unter Benutzung des aus Vorversuchen bereits annähernd bekannten Dissoziationsgrades die Substanzmenge berechnet, die sich bei den betreffenden Bedingungen in diesen beiden Räumen befindet; in Millimolen dimeres  $\text{Al}_2\text{Hal}_6$  ausgedrückt sind diese Mengen in Tabelle 1 unter  $n_{K+R}$  angegeben.<sup>1)</sup> Subtrahiert man diese von der Einwaage  $M$ , so erhält man die Substanzmenge  $M_{\text{kor.}}$ , (folgende Spalte), die sich bei dem betreffenden Versuch im Raum  $B$  befindet. — Wie man sieht, beträgt die Korrektur  $n_{K+R}$  maximal nur 4% von der Einwaage, so daß eine rohe Bestimmung der Temperaturen  $T_K$  und  $T_R$  vollauf genüge.

Die Auswertung wurde nun unter der Annahme, daß es sich um ein reines Dissoziationsgleichgewicht zwischen  $\text{Al}_2\text{Hal}_6$  und  $\text{AlHal}_3$  handelte, wie folgt durchgeführt: Für das Meßgefäß vom Volumen  $B$  ergibt sich beim Druck  $P$  und der Temperatur  $T$  nach den idealen Gasgesetzen die Anzahl der vorhandenen Mole ( $\text{AlHal}_3 + \text{Al}_2\text{Hal}_6$ ) zu:  $m = \frac{P \cdot B}{R \cdot T}$ .<sup>2)</sup> Nennen wir die Anzahl der Millimole  $\text{AlHal}_3$   $n_1$ , die von  $\text{Al}_2\text{Hal}_6$   $n_2$ , so gilt:  $n_1 + n_2 = m$ ; ferner ist aber die gesamte Substanzmenge, in Millimolen  $\text{Al}_2\text{Hal}_6$  ausgedrückt, gleich  $M_{\text{kor.}} = \frac{n_1}{2} + n_2$ . Es folgt:  $n_1 = 2(m - M_{\text{kor.}})$  und  $n_2 = 2M_{\text{kor.}} - m$ . Daraus und aus dem Gesamtdruck  $P$  ergeben sich die Partialdrucke:  $p_1 = P \frac{n_1}{m}$  für das Monomere,  $p_2 = P \frac{n_2}{m}$  für das Dimere. Diese und die Massenwirkungskonstante  $K_p = \frac{p_1^2}{p_2}$  sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Man sieht aus diesen Daten, daß sich die Messungen über einen ziemlich großen Bereich erstrecken, beim Bromid z. B. einem Gebiet von etwa 10 bis 90% Dissoziation und einer Variation von  $K_p$  um etwa drei Zehnerpotenzen entsprechend. — In Fig. 2 sind die Werte für  $\log K_p$  gegen  $1/T$  aufgetragen; sie ordnen sich mit geringer Streuung geraden Linien zu.

Beim Jodid waren die Messungen nach tiefen Temperaturen zu dadurch begrenzt, daß man sich dem Sättigungszustand nicht zu sehr nähern durfte wegen der dann auftretenden Adsorptionsstörungen; wahrscheinlich sind die bei den tiefsten Temperaturen bestimmten Werte aus diesem Grunde schon etwas zu klein; dafür spricht z. B. das Ergebnis der Überführungsmessungen (vgl. S. 29).

<sup>1)</sup> Beim Versuch  $\text{AlBr}_3$  I, 1 stimmen die Temperaturen  $T_B$  und  $T_{K+R}$  so nahe überein, daß man alle drei Teilvolumina ohne nennenswerten Fehler einheitlich mit der Temperatur  $T = 613^\circ$  in die Rechnung einsetzen konnte.

<sup>2)</sup> Wenn  $P$  in Millimeter Hg,  $B$  in Kubikzentimeter und  $m$  in Millimolen gemessen werden, wird der Zahlenwert für  $R = 62,34$ .



Die Extremwerte sind natürlich verhältnismäßig weniger genau als die für annähernd 50%ige Dissoziation, weil sich bei jenen die Versuchsfehler bei der Differenzbildung zur Berechnung von  $n_1$  und  $n_2$  (vgl. oben S. 8) besonders stark bemerkbar machen; so bedingt z. B. bei einem Wert von  $K_p = 5$  ein Fehler von 1% in der Molzahl  $m$  einen Fehler von 25% in  $K_p$  bzw. von 0,12 in  $\log K_p$ , während der gleiche Fehler in  $m$  bei  $K_p = 500$  nur  $K_p$  um 10% und  $\log K_p$  um 0,04 fälscht. Bei der Zeichnung der ausgleichenden Geraden wurde deshalb den mittleren Werten ein erhöhtes Gewicht beigemessen. Wir schließen ferner

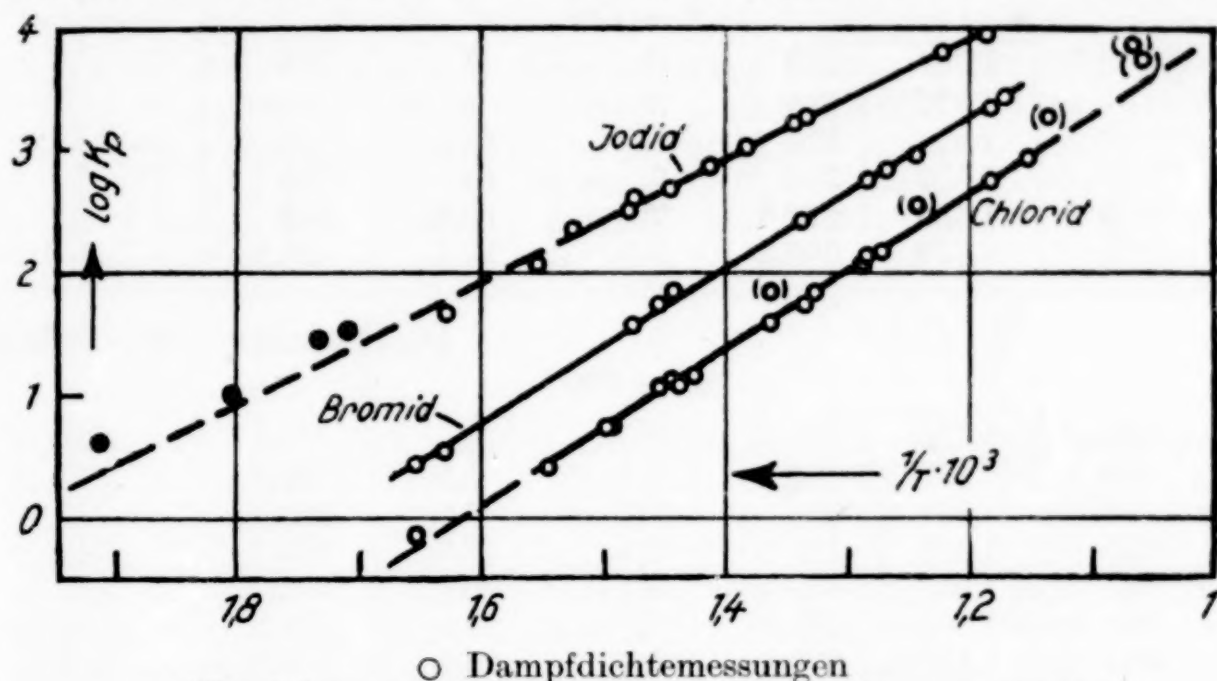


Fig. 2. Dissoziationskonstanten der Aluminiumhalogenide

aus dieser Betrachtung, daß unsere Dampfdichtebestimmungen meist um weniger als 1% falsch sind, weil die Abweichungen der  $\log K_p$ -Werte von der Ausgleichskurve nur in Ausnahmefällen Beträge von der oben genannten Größe erreichen.

Die Übereinstimmung der Analysenergebnisse und der Auswaagen mit den Einwaagen (wegen  $\text{AlJ}_3$  I vgl. S. 6) zeigt, daß eine nennenswerte Reaktion mit dem Quarzgefäß<sup>1)</sup> nicht eingetreten war. Dafür sprach ferner die Tatsache, daß der Druck auf Null zurückging, wenn nach der Messung das Substanzgefäß *B* auf Zimmertemperatur gebracht wurde.

β) Aluminiumchlorid. Anders lag es beim Chlorid; hier trat nach Erhitzung auf Temperaturen über 400° bei Zimmertemperatur ein Druck von einigen Millimetern auf, von Versuch zu Versuch in der Größe schwankend. Bei Versuch I und II wurde diese „Fremd-tension“ (in Tabelle 2 unter „F.T. bei Zimmertemperatur“ aufgeführt) nur nach Beendigung der ganzen Meßreihe bestimmt; bei Versuch III und IV wurde das Substanzgefäß zwischendrein mehrfach

<sup>1)</sup> Beim  $\text{AlJ}_3$  wurde das Zinn im Manometer ein wenig angegriffen; am Meniskus zeigte sich eine geringe Rotfärbung; es ließ sich aber in dem ausgewogenen Al-Jodid mit  $\text{H}_2\text{S}$  kein Sn nachweisen.

Tabelle 2

Dampfdichtemessungen

Nr.	$T_B$	$1/T_B \cdot 10^3$	$P$ mm	F. T. Zimm.-T. mm	F. T. bei $T_B$ mm	$P_{\text{kor.}}$ mm	$T_K$	$T_R$
I. <sup>1)</sup> Volumen:								
				$T = 293$				
1	560,5	1,784	206	0	0	206		
2	701	1,427	284	3	7	277		
3	787	1,271	370	6	16	354		
4	748	1,337	324	7	18	306		
5	695	1,439	278,6	7	16,6	262		
6	562	1,779	206,3	<u>7,0</u>	13,4	192,9		
II. Volumina: $B = 72,57$ ;								
				$T = 296$				
1	560	1,786	144,2	0	0	144,2	721	
2	667	1,499	183,9	0,7	1,5	182,4	719	
3	753	1,328	238,0	3,3	8,3	229,7	713	
4	845	1,183	322,0	6,1	17,3	304,7	716	
5	944	1,059	420,4	9,3	29,7	390,7	719	
6	938	1,066	422,5	9,3	29,5	393,0	719	
7	881	1,135	370,2	9,3	27,7	342,5	719	
8	805	1,242	291,4	9,3	25,3	266,1	720	
9	734	1,362	232,0	<u>9,3</u>	23,1	208,9	721	
III. Volumina: $B = 73,055$ ;								
				$T = 293$				
1	534	1,873	225,3	0	0	225,3	524	603
2	692	1,445	318,4	<u>1,0</u>	2,4	316,0	521	603
3	647	1,546	283,6	<u>1,0</u>	2,2	281,4	521	598
4	779	1,284	411,6	<u>4,0</u>	10,6	401,0	518	593
IV. Volumina: $B = 73,37$ ;								
				$T = 293$				
1	688	1,453	283,2	2,0	4,7	278,5	590	
2	776	1,289	366,6	<u>4,0</u>	10,6	356,0	590	
3	698	1,432	287,8	4,0	9,5	278,3	601	
4	750	1,333	334,8	4,5	11,5	323,3	601	
5	869	1,151	489,0	<u>5,0</u>	14,8	474,2	599	
6	516	1,938	193,5	5,0	8,8	184,7	529	
7	605	1,653	232,5	5,0	10,3	222,2	593	
8	670	1,492	267,2	5,0	11,4	255,8	574	
9	734	1,362	319,7	<u>5,0</u>	12,5	307,2	584	

<sup>1)</sup> Dieser Versuch ist in der vorläufigen Versuchsanordnung (Isoteniskop mit Schwimmerablesung) vorgenommen. Es brauchte an Stelle von  $B$ ,  $K$  und  $R$ , die sich hierbei ja alle im Zinnbad bei gleicher Temperatur befinden, nur mit einem Gesamtvolumen und nur einer Temperatur gerechnet zu werden, und die Korrektur  $n_{(K+R)}$  fällt fort.



Tabelle 2

an Aluminiumchlorid

$n_{(K+R)}$	F. T.	$M_{\text{kor.}}$	$m$ in Milli- molen	$p_1$	$p_2$	$K_p = \frac{p_1^2}{p_2}$	$\log K_p$
in Millimolen $\text{Al}_2\text{Cl}_6$				bezogen auf mm			
71,0 cm <sup>3</sup>							
	0	Volumetr. Mengenbestimm.:			$M = 0,4145$	Millimole $\text{Al}_2\text{Cl}_6$	
	0,0117	0,4028	0,4501	58,2	218,8	15	1,190
	0,0234	0,3911	0,5123	167,5	186,5	151	2,178
	0,0272	0,3873	0,4659	103,2	202,8	53	1,721
	0,0272	0,3873	0,4293	51,3	210,7	12	1,096
	0,0272						
$K = 0,37; R = 0,25 \text{ cm}^3$							
	0	Volumetr. Mengenbestimm.:			$M = 0,2980$	Millimole $\text{Al}_2\text{Cl}_6$	
0,0017	0,0026	0,2933	0,3183	28,7	153,7	5,3	0,728
0,0021	0,0130	0,2822	0,3551	94,3	135,4	66	1,818
0,0028	0,0241	0,2702	0,4197	217,1	87,6	538	2,731
0,0037	0,0370	0,2562	0,4818	365,9	24,8	5400	3,732
0,0048	0,0370	0,2562	0,4877	373,1	19,9	6990	3,845
0,0048	0,0370	0,2562	0,4526	296,3	46,2	1900	3,280
0,0042	0,0370	0,2568	0,3848	175,7	90,4	341	2,533
0,0032	0,0370	0,2578	0,3313	91,8	117,1	72	1,857
0,0025	0,0370	0,2585					
$K = 0,45; R = 0,40 \text{ cm}^3$							
	0	Volumetr. Mengenbestimm.:			$M = 0,4973$	Millimole $\text{Al}_2\text{Cl}_6$	
0,0054	0,0040	0,4856	0,5351	58,5	257,5	13	1,123
0,0077	0,0040	0,4864	0,5097	25,7	255,7	2,6	0,410
0,0069	0,0162	0,4712	0,6033	175,6	225,4	137	2,136
0,0099							
$K = 0,465; R = 0,195 \text{ cm}^3$							
0,0049	0,0081	0,4312	0,4764	52,9	225,6	12	1,094
0,0063	0,0162	0,4217	0,5399	156,0	200,0	122	2,085
0,0048	0,0162	0,4232	0,4692	54,6	223,7	13	1,125
0,0056	0,0182	0,4204	0,5073	110,9	212,5	58	1,762
0,0083	0,0203	0,4156	0,6422	334,7	139,6	802	2,904
0,0037	0,0203	Volumetr. Mengenbestimm.:			$M = 0,4239$	2) Millimole $\text{Al}_2\text{Cl}_6$	
0,0039	0,0203	0,4200	0,4322	12,5	209,7	0,75	-0,125
0,0047	0,0203	0,4192	0,4493	34,2	221,6	5,3	0,723
0,0055	0,0203	0,4184	0,4925	92,5	214,7	40	1,600

<sup>2)</sup> In dieser Menge sind die 0,0203 Millimole Fremdtension nicht mit eingeschlossen. Da bei den Versuchen Nr. 1—4 dieser Reihe die Fremdtension noch geringer war, ist bei diesen die Differenz der entsprechenden Fremdtensionen gegen 0,0203 bei der Berechnung von  $M_{\text{kor.}}$  zu addieren.

abgekühlt, um die allmähliche Bildung der Fremdtension zu verfolgen. Diese unmittelbar bestimmten Werte sind in der Tabelle unterstrichen; diejenigen für die dazwischenliegenden Messungen wurden interpoliert. In Analogie zu dem Befund bei Nr. IV wurde bei I und II die Fremdtension für die Messungen bei fallender Temperatur als konstant gleich dem Endwert angesehen, und für steigende Temperatur annähernd geschätzt (die arabischen Nummern der Einzelversuche geben die zeitliche Reihenfolge an). Diese Fremdtension mußte, nach GAY-LUSSAC auf die betreffende Versuchstemperatur  $T_B$  umgerechnet (Spalte: F.T. bei  $T_B$ ), von dem beobachteten Druck  $P$  in Abzug gebracht werden; es ergeben sich die Drucke  $P_{\text{korr.}}$  (folgende Spalte).

Während diese Korrektur hypothesenfrei ist, ist die entsprechend an der Einwaage vorzunehmende<sup>1)</sup> von gewissen Annahmen abhängig. Wir setzten voraus, daß auf 1 Mol gefundene Fremdtension 1 Mol  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  verbraucht sei<sup>2)</sup>, und mußten also zur Berechnung von  $M_{\text{korr.}}$  außer dem Betrag  $n_{K+R}$  für Kapillar- und Manometerraum von der Einwaage  $M$  noch die Fremdtension in Millimolen (Spalte: F.T. in Millimolen) abziehen. Mit dem so gewonnenen Wert für  $M_{\text{korr.}}$  und mit  $P_{\text{korr.}}$  konnte man dann in die übliche Rechnung eingehen. Da die Fremdtension an und für sich nur wenige Prozent ausmacht und überdies zwei sich teilweise aufhebende Korrekturen bedingt, ist die dadurch verursachte Unsicherheit wohl sehr klein.

Wegen dieser im Laufe des Versuchs eintretenden teilweisen Zersetzung war es nun nicht angängig, die Auswaagen und Analysen zur

<sup>1)</sup> Die Fremdtension konnte ja nur auf Kosten von verbrauchtem Aluminiumchlorid entstanden sein.

<sup>2)</sup> Nach der Reaktion:  $2\text{Al}_2\text{Cl}_6 + 3\text{SiO}_2 = 3\text{SiCl}_4 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$  sollten für je 1 Mol Fremdtension ( $\text{SiCl}_4$ )  $\frac{2}{3}$  Mol  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  verbraucht werden. Bei einer Endanalyse des Bodenkörpers sollte sich dann aber ein Si-Gehalt entsprechend der beobachteten Größe der Fremdtension ergeben, während wir stets die zwei- bis dreifache Si-Menge fanden. Es müssen sich also auch Oxychloride gebildet haben, die bei Zimmertemperatur nicht flüchtig sind, also durch die bei dieser Temperatur vorgenommene Bestimmung der Fremdtension nicht mit erfaßt werden. Die verbrauchte Anzahl Mole  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  ist dann größer als  $\frac{2}{3}$  der Anzahl Mole Fremdtension. Aus verschiedenen, hier nicht näher zu erörternden Gründen, auf die später in anderem Zusammenhang zurückzukommen sein wird, benutzten wir den Faktor 1 für diese Korrekturrechnung. Hätte man statt dessen mit  $\frac{2}{3}$  umgerechnet, so wären in Tabelle 2 die Zahlen für  $\log K_p$  nur um 0,1 kleiner, die Steigung der  $\log K_p = 1/T$ -Kurve aber praktisch nicht geändert worden.



Mengenbestimmung heranzuziehen.<sup>1)</sup> Es bot sich aber gerade beim Chlorid eine andere Möglichkeit zur Einwaagenbestimmung. Weil bei diesem nämlich der Siedepunkt am tiefsten liegt, die Dissoziation aber erst bei relativ hohen Temperaturen einsetzt, kann man hier Messungen in einem Temperaturgebiet vornehmen, wo fast nur Doppelmoleküle vorhanden sind, aber noch keine Störung durch zu große Annäherung an die Sättigung zu befürchten ist. Bei einer solchen Messung ist also die nach den Gasgesetzen berechnete Molzahl gleich der Einwaage  $M$  ausgedrückt in Molen  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ .<sup>2)</sup> Die zu diesem Zweck benutzten Messungen sind in Tabelle 2 durch den Zusatz „volumetrische Mengenbestimmung“ gekennzeichnet.

Immerhin mögen die Messungen am Chlorid wegen dieser vermehrten Korrekturrechnung, die durch die Reaktion mit dem Gefäßmaterial bedingt ist, etwas unsicherer als die am Bromid und Jodid sein; doch dürften dadurch kaum große Fehler entstanden sein, weil trotz wechselnder Größe der Fremdtension die vier unabhängigen Meßreihen gut übereinstimmen, wie die logarithmische Darstellung der Fig. 2 zeigt. Nur die fünf letzten Messungen der Reihe II fallen etwas stärker heraus und sind deshalb geklammert; doch ist zu berücksichtigen, daß bei dieser Versuchsreihe die Fremdtension gerade besonders groß ist und nur zum Schluß bestimmt wurde, während die Substanzmenge besonders klein ist.

Als Ergebnis entnehmen wir der Fig. 2, daß das Chlorid am schwersten, das Jodid am leichtesten dissoziiert und daß nach der Steilheit der Kurven beurteilt, die Dissoziationswärme des Chlorids entsprechend am größten, die des Jodids am kleinsten ist. Die gute Zuordnung zu geraden Linien beweist, daß das angenommene Schema der Dissoziation von  $\text{Al}_2\text{Hal}_6$  in  $2\text{AlHal}_3$  richtig ist; dasselbe Ergebnis liefern die später zu beschreibenden Dampfdichtebestimmungen im gesättigten Dampf (S. 26 ff.). Bezüglich weiterer Folgerungen vgl. S. 31 ff.

## 2. Messung der Sättigungsdrucke

### a) Literatur und Methode

Literaturangaben über die Dampfdrucke von Aluminiumchlorid, -bromid und -jodid sind sehr spärlich. Außer einigen Siedepunkts-

<sup>1)</sup> Auch die Bestimmung der Einwaage auf dem S. 6 beschriebenen Wege war beim Chlorid unsicher, weil es erst bei einem Dampfdruck von etwa 2 Atmosphären schmilzt, und infolgedessen die Zertrümmerung der Substanzkirschen so heftig erfolgte, daß die Quarzsplitter sehr klein waren und oft ziemlich weit in die Apparatur verstreut wurden und außerdem meist etwas Substanz durch  $O$  (vgl. Fig. 1) nach oben verstäubte.

<sup>2)</sup> Für die immerhin noch vorhandene geringe Dissoziation wurde dabei mit den nach Fig. 2 extrapolierten  $K_p$ -Werten korrigiert. Dabei spielt selbst eine größere Unsicherheit dieser Extrapolation keine Rolle, weil die ganze Korrektur maximal 1% ausmachte.

bestimmungen bei Atmosphärendruck<sup>1)</sup> liegen nur für das Chlorid zwei Beobachtungsreihen<sup>2)</sup> des Dampfdrucks bei verschiedenen Temperaturen vor, die aber stark streuen und von den hier mitzuteilenden Werten beträchtlich abweichen. Während der Abfassung dieser Abhandlung teilte uns aber Herr Prof. A. SMITS, Amsterdam, freundlichst mit, daß er mit seinen Mitarbeitern<sup>3)</sup> die Dampfdrucke des Aluminiumchlorids ebenfalls gemessen habe. Die Ergebnisse dieser Autoren decken sich mit den hier gefundenen fast völlig; vgl. S. 33.

Wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit der Aluminiumhalogenide gegen Feuchtigkeit und bei erhöhter Temperatur auch gegen Luft, bestimmten wir zur gegenseitigen Kontrolle die Dampfdrucke nach mehreren Methoden und zwar:

1. Nach dem Isoteniskopverfahren. Da aber bei dieser statischen Methode die Gefahr der Fälschung der Messungen durch Fremdtension besteht, schlossen wir Versuche nach zwei dynamischen Verfahren an, nämlich

2. nach der Siedemethode und

3. der RUFF'schen Gewichtsmethode; dabei wären evtl. durch Reaktion mit Feuchtigkeitsspuren oder dem Gefäßmaterial<sup>4)</sup> auftretende Fremdgase dauernd fortgespült worden.

4. Schließlich wurden noch Dampfdruckmessungen nach dem Überführungsverfahren ausgeführt, wodurch die soeben mitgeteilten Werte für die Dampfdichten ergänzt werden konnten (vgl. S. 3).

Im folgenden werden zunächst die Apparaturen und dann gemeinsam die Ergebnisse aller Methoden besprochen.

## b) Apparaturen

Zur Temperaturmessung dienten für das Chlorid und das Bromid geeichte Anschützthermometer bzw. ein Ag/Constantan-, für das Jodid ein Edelmetallthermoelement von Heräus mit hoher Thermokraft. Diese in Verbindung mit einem Millivoltmeter ver-

<sup>1)</sup> Vgl. die Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN.

<sup>2)</sup> C. FRIEDEL u. J. M. CRAFTS, *Compt. rend.* **106** (1888), 1764; C. G. MAIER, *Techn. Paper 360 Bureau of Mines* (1925).

<sup>3)</sup> A. SMITS, J. L. MEYERING u. M. A. KAMERMANS, *Proc. Kon. Akad. Wet. Amsterdam*, zur Zeit im Druck.

<sup>4)</sup> Diese Gefahr liegt allerdings nach den Ergebnissen des vorigen Abschnittes (vgl. S. 9) selbst für das Chlorid unterhalb 200° kaum vor; wir hatten aber zur Zeit der Ausführung der Dampfdruckmessungen diese Erfahrungen an den Dampfdichtebestimmungen noch nicht gesammelt.



wandten Thermoelemente waren beim Siedepunkt des Wassers und den Schmelzpunkten von Sn, Cd und Zn geeicht worden.

Bei den Messungen mit dem Millivoltmeter wurde stets der Einfluß der Zimmertemperatur auf den inneren Widerstand des Instruments berücksichtigt, der, wie gesondert festgestellt wurde, etwa  $0,5\text{‰}$  Widerstandsänderung pro Grad betrug. Ferner wurde häufig die Lage des Nullpunktes kontrolliert und berücksichtigt; sie schwankte bei einem Instrument von Siemens & Halske immerhin im Laufe einiger Tage um  $\pm 0,02$  mV. Bei der Messung mit dem Ag/Constantan-Thermoelement, das aus 0,5 mm starken Drähten hergestellt war, störte die große Wärmeleitfähigkeit des Silbers, wenn die Lötstelle nicht mindestens 6 cm tief in das Heizbad bzw. das geschmolzene Eichmetall eintauchte. Durch Berücksichtigung aller dieser Umstände dürfte der maximale Fehler der Temperaturmessung beim Ag/Constantan-Element auf  $\pm 0,5^\circ$  herabgedrückt sein.<sup>1)</sup> Dafür spricht auch die gute Übereinstimmung unserer Dampfdruckmessungen, die teils mit Thermoelement, teils mit Anschütz-Thermometern ausgeführt sind, untereinander, und derjenigen am Chlorid mit denen von SMITS (vgl. S. 33).

### $\alpha$ ) Isoteniskop

Für das relativ niedrig siedende Chlorid konnte das Isoteniskop in der von SMITH und MENZIES<sup>2)</sup> vorgeschlagenen Form mit Hg als Sperrflüssigkeit verwandt werden; allerdings mußte der Dampfdruck des Quecksilbers berücksichtigt werden, doch betrug diese Korrektur nur maximal  $2\text{‰}$  des gemessenen Druckes. Bromid und Jodid wurden wegen der notwendigen höheren Temperaturen mit geschmolzenem Zinn als Füllung des Nullmanometers gemessen; die Apparatur glich vollkommen der für die Dampfdichtemessungen verwandten (vgl. Fig. 1), und die Versuche wurden in der gleichen Weise durchgeführt (vgl. S. 5), nur wurde ein entsprechend kleineres Substanzgefäß *B* und eine größere Einwaage verwandt. — In allen Fällen überzeugte man sich nach Beendigung des Versuchs, daß der Druck bei Zimmertemperatur auf Null zurückging. Nur bei einer Versuchsreihe am Chlorid, bei der die Substanz nicht im Vakuum einsublimiert, sondern nur im trockenen CO<sub>2</sub>-Strom eingefüllt worden war, war dies nicht der Fall; diese Messungen wurden deshalb verworfen.

<sup>1)</sup> Sämtliche oben genannten Vorsichtsmaßregeln wurden auch schon bei der Messung der spezifischen Wärmen und der Schmelzwärmen beobachtet [W. FISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 334]. Dabei erwies sich die nach tiefen Temperaturen zunehmende Wärmeleitfähigkeit des Silbers als so störend, daß genaue Messungen bei  $-180^\circ$  mit dem Ag/Constantan-Thermoelement nicht mehr möglich waren. Die Kombination Fe/Constantan, die überdies den Vorzug größerer Thermokraft hat, zeigte sich von diesem Fehler frei.

<sup>2)</sup> A. SMITH u. A. W. C. MENZIES, Journ. Am. chem. Soc. **32** (1910), 897; vgl. auch W. BILTZ u. F. MEYER, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 25.

### β) Siedemethode

Das für diese Messungen verwandte Gerät aus gewöhnlichem Glas zeigt Fig. 3. Es war bei *A* angeschlossen an ein Hg-Manometer, eine Volmerpumpe und eine Zuleitung für Wasserstoff, der über erhitztem Pt-Asbest gereinigt und sorgfältig, zuletzt über  $P_2O_5$  getrocknet wurde. Bei *B* wurde nach ausgiebiger Trocknung der Apparatur die Substanz im Hochvakuum einsublimiert. Die Heizung erfolgte durch einen

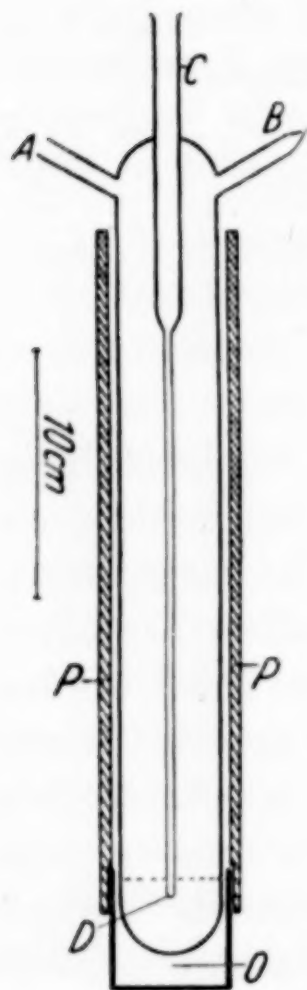


Fig. 3. Apparat zur Siedepunktbestimmung

kleinen elektrischen Ofen *O*, der auf so hohe Temperatur gebracht wurde, daß dank der guten Wärmeisolation durch Asbest (*P*) die Kondensation der Dämpfe erst etwa 15 cm über dem Bodenkörper erfolgte. Als Siederleichterer und zur Bindung evtl. durch Zersetzung frei werdender Halogenspuren befanden sich im Bodenkörper Al-Späne. Dank dieser Maßnahme und wegen der Verwendung gereinigten Wasserstoffs als Sperrgas blieb selbst das Aluminiumjodid völlig farblos, bei dem schon die geringsten Sauerstoffmengen zu einer sofortigen Jodabscheidung und Rotfärbung führen. Das Sieden erfolgte bis zu Drucken von etwa 10 mm herab gleichmäßig ohne Stoßen.

Durch *C* wurde das Thermoelement mit der Lötstelle zunächst bis *D* eingeführt. Befand sich die Substanz einige Minuten in gleichmäßigem, kräftigem Sieden, so wurde das Thermoelement allmählich um je etwa 5 mm hochgezogen und die Temperaturverteilung in der Dampfsäule bestimmt. Es war wesentlich, daß das Rohr *C* bei *D* in die Schmelze eintauchte und die Heizung so stark war, daß die Schmelze sicher etwas über-

hitzt war. Dann nämlich ergab sich für die Temperatur als Funktion der Höhe über dem Bodenkörper eine Kurve mit einem Wendepunkt: d. h. dicht über dem Bodenkörper ein geringes Abfallen der Temperatur, dann ein Gebiet konstanter Temperatur und schließlich ein stärkeres Abfallen in der Kondensationszone des Dampfes. Nur wenn man den Wendepunkt mit Sicherheit erfaßt hatte, waren die Messungen reproduzierbar. Das Gebiet konstanter Temperatur war meist 30 bis 60 mm lang.<sup>1)</sup> Wenn man mehrere

<sup>1)</sup> Vgl. dazu H. BRAUNE, Z. anorg. u. allg. Chem. 111 (1920), 109.



Messungen bei verschiedenen Drucken nacheinander ausführte, war es bequem, von großen zu kleinen Drucken überzugehen, weil man dann nicht lange auf kräftiges Sieden zu warten brauchte.

### γ) RUFF'sche Gewichtsmethode<sup>1)</sup>

Erhitzt man ein Tiegelchen mit einer Substanzprobe in einem indifferenten Gas von gewissem Druck auf eine Temperatur, die niedriger als die betreffende Siedetemperatur ist, so wird ein Gewichtsverlust nur durch Diffusion eintreten können. Steigert man die Temperatur, so wird wegen des steigenden Dampfdrucks der Gewichtsverlust zunächst langsam, nach Überschreitung der Siedetemperatur aber rascher zunehmen, weil dann der Dampf unter Überdruck ausströmen kann. Man findet also auf diese Weise bei stetig steigender Temperatur den Siedepunkt als Unstetigkeitsstelle der Gewichts-Temperaturkurve. Nach diesem Prinzip ist von RUFF<sup>2)</sup> eine Methode zur Bestimmung von Dampfdruckkurven bei sehr hohen Temperaturen ausgearbeitet worden.

Wie RUFF und seine Mitarbeiter feststellten, ist aber dabei der gesuchte Knickpunkt manchmal unscharf und deshalb schwierig zu bestimmen, und das Arbeiten bei stetig steigender Temperatur bedingt oft ein Nachhinken der Temperatur der Substanz und einen entsprechenden Fehler in der Siedepunktsbestimmung.<sup>3)</sup> Während aber RUFF wegen der angewandten hohen Temperaturen notwendig auf diese Arbeitsweise angewiesen war, bestand in unserem Falle die Möglichkeit, bei konstanter Temperatur, aber veränderlichem Druck zu arbeiten, d. h. es wurden zunächst beide Größen konstant gehalten und der Gewichtsverlust in z. B. 30 Minuten bestimmt, dann ein anderer Druck bei derselben Temperatur vorgelegt und die gleiche Bestimmung vorgenommen usw. Wir erhielten also den Gewichtsverlust pro Zeiteinheit als Funktion des Druckes anstatt der Temperatur und erwarteten eine Unstetigkeit dieser Beziehung beim Sättigungsdruck anstatt bei der Siedetemperatur nach der RUFF'schen

<sup>1)</sup> Bezüglich der Einzelheiten zu diesem Abschnitt vgl. Dipl.-Arbeit B. BENZE, Hannover 1930.

<sup>2)</sup> O. RUFF u. B. BERGDAHL, Z. anorg. u. allg. Chem. **106** (1919), 76 und spätere Arbeiten in dieser Zeitschrift und in Z. Elektrochem.

<sup>3)</sup> O. RUFF u. B. BERGDAHL, Z. anorg. u. allg. Chem. **106** (1919), 80/82. Besonders störend wird dieser Fehler bei sublimierenden Substanzen, da diese die Wärme schlechter übertragen als geschmolzene Stoffe; vgl. O. RUFF u. S. MUGDAN, Z. anorg. u. allg. Chem. **117** (1921), 154.

Arbeitsweise. Damit läßt sich erstens der Fehler in der Temperaturbestimmung vermeiden, und zweitens war zu erwarten, daß die beiden Kurvenäste bei unserer isothermen Arbeitsweise annähernd geradlinig sein würden, während sie bei der isobaren Arbeitsweise vielfach gekrümmt sind und deshalb einen weniger scharfen Knickpunkt ergeben. Ferner war RUFF wegen des Arbeitens bei den sehr hohen Temperaturen auch auf die Verwendung von Tiegelchen mit relativ großer Öffnung und z. T. sogar aus porösem Material angewiesen, bei

denen der Gewichtsverlust durch Diffusion schon sehr groß ist und deshalb die gesuchte Unstetigkeit verschleiert werden kann; demgegenüber konnten wir, wie schon RUFF<sup>1)</sup> vorgeschlagen hatte, kleine Glaskugeln mit kapillarer Öffnung verwenden.

Unsere gegenüber der von RUFF nur wenig veränderte Versuchsanordnung<sup>2)</sup> zeigt Fig. 4. Ein kleines Gefäß *G* mit Substanz wurde an einer Federwaage *F* aus Stahldraht in einem Glaszylinder *Z* aufgehängt. Die Federwaage nebst Substanzgefäß konnte durch den Schliffstopfen *S*<sub>2</sub> eingeführt werden und

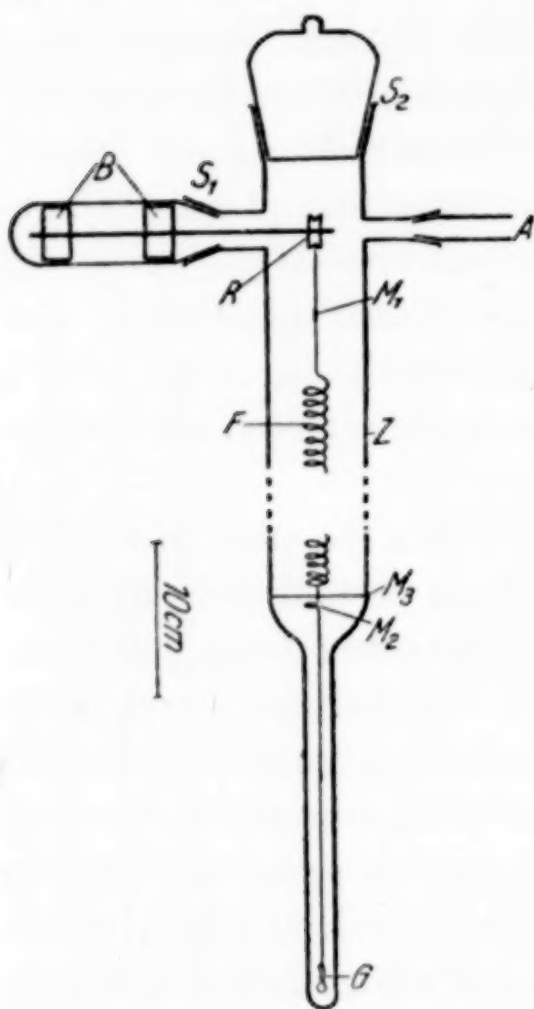


Fig. 4. Apparat für die RUFF'sche Gewichtsmethode



Fig. 5. Substanzkölblehen

war mit einem Zwirnsfaden oder sehr dünnem Kupferdraht an der Rolle *R* befestigt; deren Achse wurde bei *B* durch zwei Gummistopfen gehalten und konnte mittels des Schliffes *S*<sub>1</sub> gedreht werden. Die Empfindlichkeit der Federwaage betrug 1 mm Längenzunahme pro 10 mg Belastung. — Die Substanzgefäße (Fig. 5) liefen in eine Kapillare von 10—20 mm Länge und 0,3—1,5 mm lichter Weite aus; ihr Leergewicht betrug etwa 1—2 g, die Substanzmenge variierte von 0,5—1,0 g. — Das Rohrende bei *G* (Fig. 4) konnte mit einem Kupferblockofen elektrisch erhitzt, die Temperatur

<sup>1)</sup> O. RUFF u. B. BERGDAHL, Z. anorg. u. allg. Chem. **106** (1919), 80.

<sup>2)</sup> Vorversuche in einem horizontal gelagerten Ofen mit dem Ziel, durch häufiges Unterbrechen des Versuchs und Feststellung des Gewichtsverlustes mit der analytischen Waage kleinere Gewichtsänderungen genauer bestimmen zu können, ermutigten nicht zur Fortsetzung.



während eines Versuches durch Verwendung NERNST'scher Eisenwiderstände meist auf  $\pm 0,3^\circ$  konstant gehalten werden. — Eine markierte Stelle  $M_2$  am Aufhänge- draht wurde dauernd durch Abrollen des Fadens von  $R$  annähernd bei der rund um das Glasrohr  $Z$  geritzten Marke  $M_3$  gehalten, damit sich zwecks Einhaltung der Temperaturkonstanz das Gefäß  $G$  immer an der gleichen Stelle des Ofens befand. Zu einer Gewichtsablesung wurde  $M_2$  genau auf  $M_3$  eingestellt, und dann die Stellung der Marke  $M_1$  an Millimeterpapier auf der Rückseite von  $Z$  abgelesen. Zur Vermeidung von Parallaxe war auch die linke Hälfte der Vorderseite des Zylinders  $Z$  mit Millimeterpapier beklebt, an dessen Kante man vorbeivisierte. Gewichtsänderungen von  $G$  lassen sich so in Millimeter Federlänge bestimmen; dieses relative Maß genügt für die Zwecke dieser Methode. — Bei  $A$  war ein Hg-Manometer, eine Ölpumpe und eine Zuführung für ein indifferentes Gas (z. B. getrocknetes  $\text{CO}_2$ ) angeschlossen.

Als Versuchssubstanz zur Erprobung der abgeänderten Methode wählten wir zunächst Quecksilber, weil RUFF und BERGDAHL<sup>1)</sup> sowie KORDES und RAAZ<sup>2)</sup> an diesem Stoff Messungen nach der ursprünglichen RUFF'schen Arbeitsweise vorgenommen haben. In Fig. 6a sind die Daten für die Bestimmung eines Siedepunktes von

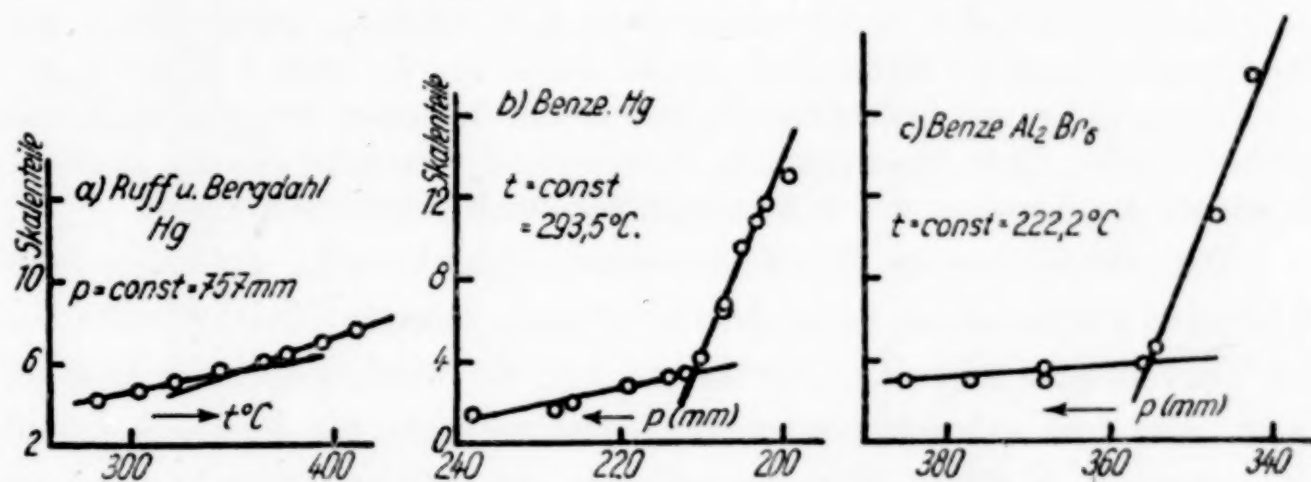


Fig. 6. Beispiele für die Auswertung bei der Gewichtsmethode

RUFF und BERGDAHL wiedergegeben (Gewicht als Funktion der Temperatur aufgetragen), in Fig. 6b eine Kurve zur Auffindung des Sättigungsdruckes nach unserer Arbeitsweise (Gewichtsverlust als Funktion des Druckes). Der Knickpunkt in der letzteren ist wesentlich schärfer und eindeutiger, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß unser Abszissenmaßstab verhältnismäßig viel größer ist, bei Verwendung entsprechender Maßstäbe die Unterschiede der beiden

<sup>1)</sup> O. RUFF u. B. BERGDAHL, Z. anorg. u. allg. Chem. 106 (1919), 88.

<sup>2)</sup> E. KORDES u. F. RAAZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 225. Wir möchten bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, daß die Gewichtsmethode zur Dampfdruckbestimmung von Gemischen, wozu sie KORDES und RAAZ benutzten, völlig ungeeignet ist, weil sich während des Versuches die Konzentration stark ändert.

Figuren also noch krasser würden. Die erreichte Verbesserung geht auch daraus hervor, daß die von jenen Autoren gefundenen Dampfdrucke des Quecksilbers im Mittel um etwa 7% des Dampfdruckes von den ausgeglichenen Literaturwerten<sup>1)</sup> abweichen<sup>2)</sup>, während bei vier Bestimmungen am gleichen Stoff nach unserer Arbeitsweise die Fehler im Mittel weniger als 2% betragen; selbst bei den schwierigeren Messungen am Aluminiumbromid und -jodid ist die Streuung nur von der gleichen Größe.

Das Arbeiten mit den äußerst hygroskopischen Aluminiumhalogeniden bedingte folgende Vorsichtsmaßnahmen: Während das Substanzgefäß bei *K* (vgl. Fig. 5) noch durch eine angeblasene dünnwandige Kugel verschlossen war, wurde aus einer angeschmolzenen Apparatur durch *C* die Substanz eindestilliert. Dann schmolz man bei *C* ab, setzte das Gefäß samt der Spiralfeder in die Meßapparatur ein und trocknete längere Zeit. Dazu wurden die Wände des Zylinders *Z* (vgl. Fig. 4) mit Aluminiumchlorid bestäubt und nun der Apparat längere Zeit evakuiert stehen gelassen. Bei *A* befand sich ein Trockenrohr mit Aluminiumchlorid. Während man durch dieses ein indifferentes Gas einströmen ließ, öffnete man nun den Schliff *S*<sub>2</sub> nochmals, hob das Gefäß *G* rasch hoch, zerdrückte mit einer Zange die Kugel *K*, ließ *G* wieder hinab und schloß *S*<sub>2</sub>. Dann fächelte man die Apparatur mit der Flamme ab, so daß das in den Zylinder *Z* gestreute Aluminiumchlorid hin und her sublimierte und so eine besonders intensive Trocknung erreicht wurde. Ohne diese peinliche Vorbereitung verstopfte sich im Laufe des Versuches die Kapillare des Substanzgefäßes durch gebildetes Oxyd.

Die erhaltenenen Gewichtsverlust/Druckkurven ergaben beim Aluminiumbromid und -jodid ebenso scharfe Knickpunkte wie die Vorversuche mit Hg, wie das in Fig. 6c wiedergegebene Beispiel zeigt. Bei dem sublimierenden Chlorid versagte die Methode jedoch (Näheres vgl. S. 23 u. 27); wir möchten deshalb bei ihrer Anwendung auf sublimierende Stoffe zur Vorsicht warnen. Man wird überhaupt bei jedem Stoff erst die geeigneten Arbeitsbedingungen (Gefäßform, Größe der Einwaage, evtl. Erhitzungsgeschwindigkeit) auszuprobieren haben.

#### δ) Überführungsversuche

Dampfdruckmessungen durch Überführung beruhen auf der Sättigung eines Gasstromes mit dem Dampf der zu untersuchenden Substanz; die von einem gemessenen Gasvolumen überführte Substanzmenge wird aufgefangen und gewogen. Bei entsprechenden Versuchen an den Aluminiumhalogeniden bereitete deren Feuchtigkeits-

<sup>1)</sup> Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen, H. W. 2, 1335.

<sup>2)</sup> Und zwar sind sie meist zu klein, was wahrscheinlich seinen Grund im Nachhinken der Temperatur der Substanz hat; vgl. dazu S. 17.



empfindlichkeit besonders große Schwierigkeiten. Messungen mit Apparaturen, ähnlich den von FISCHER und BILTZ<sup>1)</sup> bzw. KLEMM, CLAUSEN und JACOBI<sup>2)</sup> beschriebenen, ergaben stark schwankende Werte; wie die letzteren Autoren schon mitteilten, genügen die beim Auswechseln des Auffangrohres eindringenden Wasserspuren aus der Luft, um die Ergebnisse erheblich zu fälschen.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen führte schließlich die Trennung des Auffanggerätes vom Bodenkörper durch

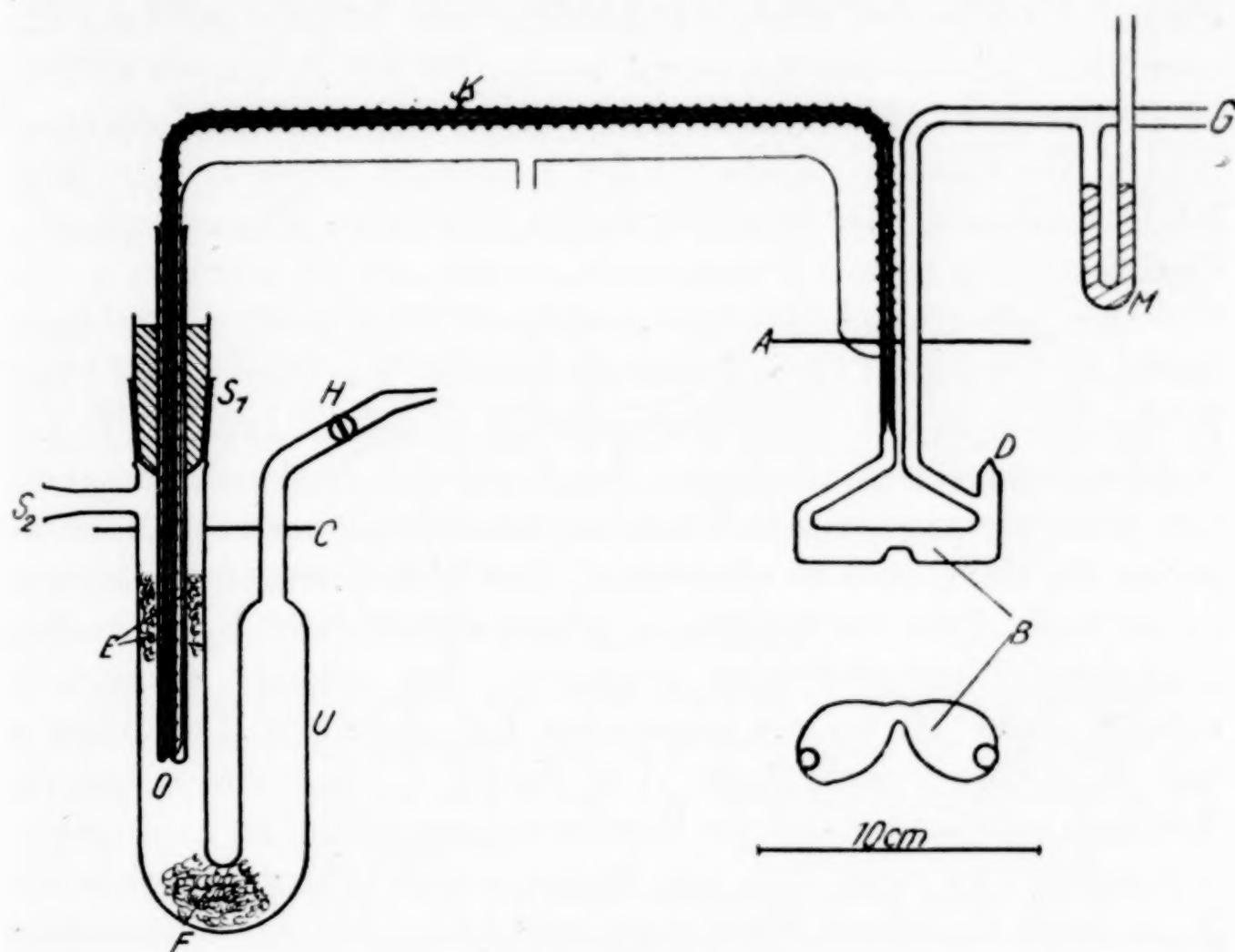


Fig. 7. Gerät für Überführungsversuche

eine etwa 50 cm lange Kapillare zum Ziel, wodurch der Bodenkörper auch während des Auswechselns des Auffanggerätes ausreichend von der Atmosphärenluft getrennt wurde. Natürlich mußte die Kapillare auf eine höhere Temperatur, als sie der Bodenkörper hatte, geheizt werden, damit keine Verstopfung durch Kondensation eintrat.

Die endgültige Apparatur zeigt Fig. 7. Zwei, zur Temperierung außen von Wasser umgebene Gaspipetten (bei G angesetzt) von je etwa 250 cm<sup>3</sup> Inhalt dienten zur Dosierung des überführenden Gases.

<sup>1)</sup> W. FISCHER u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 176 (1928), 88.

<sup>2)</sup> W. KLEMM, E. CLAUSEN u. H. JACOBI, Z. anorg. u. allg. Chem. 200 (1931), 374/375.

Als Sperrflüssigkeit für die Pipetten diente konzentrierte Schwefelsäure, als überführendes Gas über Pt-Asbest gereinigter Wasserstoff, der nach Verlassen der Pipetten nochmals ein  $P_2O_5$ -Rohr passierte, das ebenfalls in Wasser temperiert wurde.

Das so abgemessene Wasserstoffvolumen konnte durch Zutropfenlassen von Schwefelsäure mit genau regelbarer Geschwindigkeit über die Substanz geleitet werden, die in zwei flachgedrückten Kugeln *B* aus Jenaer Glas (die untere Zeichnung stellt die Aufsicht dar) durch ein bis *A* reichendes, elektrisch geheiztes und intensiv gerührtes Öl- oder Nitratgemisch-Bad<sup>1)</sup> erwärmt wurde. Bei den Messungen an dem sublimierenden Chlorid trat an die Stelle der Kugeln *B* ein Schlangrohr.<sup>2)</sup> Die Substanz wurde vor den Messungen durch den Ansatz *D* im Hochvakuum oder in einem Strom gereinigten Wasserstoffs eindestilliert.

Der mit Halogeniddampf gesättigte Wasserstoff wurde dann durch die bis *O* mit Chromnickeldraht geheizte Kapillare *K* von 1 mm lichter Weite in das Kondensationsgefäß *U* geleitet, das bis *C* mit Kohlensäurebrei gekühlt wurde. Bei *E* und *F* befand sich Glaswolle, um Wirbelströmungen des Gases zu unterbinden bzw. die Kondensation des Halogenids zu erleichtern. Zur Vermeidung einer Kondensation in der Nähe des Schliffes *S*<sub>1</sub> wurde seitlich durch *S*<sub>2</sub> ein zweiter gereinigter Wasserstoffstrom zugeleitet. Der gesamte Wasserstoff entwich durch *H*, wo ein angesetztes  $P_2O_5$ -Rohr die Rückdiffusion von Feuchtigkeit verhinderte. Den Schliff *S*<sub>1</sub> mußte man, um ein Springen infolge der durch die Kapillarheizung bedingten Temperaturunterschiede zu vermeiden, mit Wasser soweit kühlen, wie es in der Figur durch die Schraffierung angedeutet ist. — Ein evtl. auftretender geringer Überdruck in der Apparatur beim Durchleiten des Wasserstoffs konnte an dem offenen Manometer *M* abgelesen werden.

Der Verlauf eines Versuches war der folgende: Nach Füllung der Gaspipetten mit Wasserstoff und Ansetzen des Kondensationsgefäßes *U* wurde die ganze Apparatur von *G* und *S*<sub>2</sub> aus mit reinem Wasserstoff durchgespült, während die Kapillare *K* angeheizt wurde. Dann stellte man den Gasstrom von *G* aus ab, kühlte *U* und heizte *B*. Nach erfolgtem Temperatúrausgleich drückte man den Wasserstoff aus den Pipetten (bei großen Dampfdrucken nur den Inhalt der einen) über die Substanz. War das abgemessene Wasserstoffvolumen übergeleitet, so schaltete man die Kapillarheizung aus, stellte den Wasserstoffstrom von *S*<sub>2</sub> ab

<sup>1)</sup> Bei tieferen Temperaturen bewährte sich  $KNO_3$ - $LiNO_3$ -Eutektikum vom Schmelzpunkt 132°; doch mußte es in einem Porzellanbecher erhitzt werden, weil Glas von der Schmelze stark angegriffen wird.

<sup>2)</sup> Vgl. W. FISCHER u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 176 (1928), 88.



und entfernte das Kältebad von  $U$ . Nach einiger Zeit schloß man  $H$ , nahm das Kondensationsgefäß von der Apparatur ab, verschloß  $S_1$  rasch mit einem Schliffstopfen und setzte bei  $S_2$  ein Rohr an, das in ein Becherglas mit Wasser tauchte. Durch vorsichtiges Kühlen von  $U$  ließ man nun zuerst einige Tropfen Wasser einsaugen und löste allmählich das kondensierte Halogenid; aus der Lösung fällte man das Halogen mit  $\text{AgNO}_3$ , gelegentlich führte man auch zur Kontrolle der Reinheit der überführten Substanz eine Aluminiumbestimmung aus.

Die Strömungsgeschwindigkeit des überführenden Wasserstoffstromes wurde stets so langsam gewählt, daß völlige Sättigung erreicht wurde, wovon man sich durch Variation der Strömungsgeschwindigkeit überzeigte.

Ein Arbeiten bei höherer Strömungsgeschwindigkeit und Extrapolation auf deren Wert Null, wie es JELLINEK<sup>1)</sup> vorschlägt, halten wir für bedenklich. Denn die Form der zu extrapolierenden Kurve, die vermutlich von der Versuchsanordnung abhängig ist, läßt sich nicht vorhersagen; sie wurde z. B. auch bei Messungen an dem gleichen Stoff von verschiedenen Beobachtern<sup>2)</sup> verschieden gefunden, womit eine erhebliche Differenz der Resultate verknüpft war. Das Arbeiten bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten mag oft als unangenehm empfunden werden, bereitet aber bei unserer Apparatur gar keine Schwierigkeiten (vgl. z. B. S. 26 den Versuch beim  $\text{AlCl}_3$  mit nur  $70 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{Std.}$ ). Ferner sei darauf hingewiesen, daß sich bei Messung verschiedener Stoffe in der gleichen Apparatur die Sättigung verschieden leicht wird erreichen lassen; die entsprechende Prüfung muß also bei jedem Stoff gesondert vorgenommen werden.

### c) Die Messungen

Die Ergebnisse nach den drei direkten Methoden (Isotoniskop, Siede- und Gewichtsmethode) sind in Tabelle 3, die der Überführungsmessungen in Tabelle 4 und 5 und alle Messungen gemeinsam in der Fig. 8 (S. 28) wiedergegeben.

$\alpha$ ) Aluminiumchlorid. Da dieses sublimiert, waren Messungen nach dem Siedeverfahren natürlich nicht möglich. Aber auch die Gewichtsmethode versagte hier; denn während wir beim Bromid und Jodid stets sehr scharfe Knickpunkte in den Gewichtsverlust-Druck-Kurven fanden (vgl. das Beispiel Fig. 6c), war die Richtungsänderung dieser Kurven beim Chlorid nur sehr schwach ausgeprägt und oft gar nicht zu finden. Wir erhielten schließlich einige Dampfdruckwerte, die sich zwar in der üblichen logarithmischen Darstellung gut einer Geraden anschlossen, aber um etwa  $10^0\%$  tiefer lagen als die Isotoniskop- und Überführungsmessungen. Wir vermuten, daß die geringe Verdampfungsgeschwindigkeit des festen Aluminiumchlorids für dies Verhalten verantwortlich zu machen ist. Ähnliche Ergebnisse beobachtete OLBRICH<sup>3)</sup> bei dem ebenfalls sublimierenden Aluminium-

<sup>1)</sup> K. JELLINEK u. R. ULOTH, Z. phys. Chem. **119** (1926), 166.

<sup>2)</sup> Vgl. F. HEIN u. I. WINTNER-HÖLDER, Z. anorg. u. allg. Chem. **201** (1931), 314; es handelt sich hier zwar nicht um die unmittelbare Messung von Dampfdrucken, sondern von  $\text{H}_2$ -HCl-Gleichgewichten; aber auch dafür gelten obige Bedenken.

<sup>3)</sup> W. OLBRICH, Dissert. Breslau 1929, 26.

fluorid, führt sie jedoch mit RUFF (vgl. Anm. 3 auf S. 17) auf den schlechteren Temperatenausgleich des nicht geschmolzenen Bodenkörpers zurück. Da die hier vorliegenden Messungen aber nach der isothermen Arbeitsweise (vgl. S. 17) vorgenommen sind, ist darauf jene Erklärung nicht anwendbar, und wir möchten vermuten, daß auch in den zitierten Fällen die geringe Verdampfungsgeschwindigkeit sublimierender Stoffe eine Rolle spielt (vgl. dazu S. 27).

Tabelle 3

Dampfdruckmessungen nach direkten Methoden

Iso = Isoteniskop

Sdm = Siedemethode

Gwm = Gewichtsmethode

Nr.	$t^{\circ}\text{C}$	$T$	$1/T \cdot 10^3$	$p$ mm	$\log p$	Methode	Versuchs- reihe Nr.
Aluminiumchlorid							
1	122,0	395,0	2,531	8,5	0,93	Iso	3
2	130,6	403,6	2,478	18,9	1,276	Iso	3
3	130,8	403,8	2,476	18,9	1,276	Iso	3
4	144,0	417,0	2,398	55,4	1,743	Iso	3
5	144,8	417,8	2,394	60,6	1,782	Iso	3
6	145,5	418,5	2,390	63,7	1,804	Iso	3
7	149,8	422,8	2,365	84,4	1,926	Iso	3
8	161,0	434,0	2,304	201	2,303	Iso	3
9	161,0	434,0	2,304	198	2,297	Iso	3
10	163,0	436,0	2,294	229	2,360	Iso	1
11	163,7	436,7	2,290	239	2,378	Iso	1
12	168,1	441,1	2,268	351	2,545	Iso	3
13	170,4	443,4	2,255	383	2,583	Iso	1
14	177,2	450,2	2,221	626	2,797	Iso	3
Aluminiumbromid							
1	118,5	391,5	2,555	(10,2)	(1,01)	Iso	3
2	127,5	400,5	2,497	(15,8)	(1,20)	Iso	3
3	128	401	2,494	(16,9)	(1,228)	Iso	3
4	131	404	2,475	(19,6)	(1,292)	Iso	3
5	140,7	413,7	2,417	27,4	1,438	Iso	3
6	141,4	414,4	2,413	28,5	1,455	Sdm	
7	149	422	2,370	37,4	1,573	Iso	3
8	157,2	430,2	2,325	50,8	1,706	Iso	3
9	163,2	436,2	2,293	65,0	1,813	Sdm	
10	164,6	437,6	2,285	65,8	1,818	Iso	2
11	188,8	461,8	2,166	145	2,161	Gwm	29
12	189,0	462,0	2,165	146,1	2,165	Iso	1
13	192,5	465,5	2,148	161,5	2,208	Sdm	
14	210,1	483,1	2,070	261,5	2,417	Sdm	
15	220,0	493,0	2,029	334	2,524	Gwm	29
16	220,1	493,1	2,028	336	2,526	Gwm	43
17	220,5	493,5	2,027	344	2,537	Gwm	29
18	220,5	493,5	2,027	346	2,539	Gwm	42
19	222,2	495,2	2,019	356	2,551	Gwm	43
20	227,0	500,0	2,000	399,5	2,601	Sdm	
21	245,0	518,0	1,930	612,5	2,787	Sdm	
22	246,3	519,3	1,926	633,5	2,802	Sdm	
23	249,7	522,7	1,913	674	2,829	Gwm	29



Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	$t^{\circ}\text{C}$	$T$	$1/T \cdot 10^3$	$p$ mm	$\log p$	Methode	Versuchs- reihe Nr.
Aluminiumjodid							
1	220,8	493,8	2,025	10,5	1,021	Sdm	1
2	240,0	513,0	1,950	19,0	1,279	Iso	
3	241,3	514,3	1,944	20,8	1,318	Sdm	
4	261,7	534,7	1,870	38,9	1,590	Sdm	
5	265,4	538,4	1,857	43,3	1,636	Sdm	1
6	282,0	555,0	1,802	71,1	1,852	Iso	
7	292,8	565,8	1,767	94,1	1,974	Sdm	
8	300,7	573,7	1,743	116,8	2,067	Sdm	
9	318,5	591,5	1,690	191	2,281	Gwm	38
10	319,8	592,8	1,687	187,5	2,273	Sdm	2
11	324,8	597,8	1,673	218,3	2,339	Sdm	
12	333	606	1,650	262	2,418	Iso	
13	335,9	608,9	1,643	286	2,456	Gwm	
14	340,9	613,9	1,629	315	2,498	Gwm	38
15	343,0	616,0	1,624	332	2,521	Gwm	38
16	345,0	618,0	1,618	339	2,530	Iso	1
17	352,8	625,8	1,598	424,5	2,628	Sdm	45
18	354,8	627,8	1,593	433,3	2,637	Sdm	
19	360,5	633,5	1,579	493	2,693	Gwm	
20	372,2	645,2	1,550	625	2,796	Gwm	

Für die Richtigkeit der Isoteniskopmessungen<sup>1)</sup> am Chlorid sprechen die Beobachtungen, daß der Druck nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur auf Null zurückging und daß die Versuchsreihe 1, die in einem Glasgerät ausgeführt wurde, keine Abweichungen gegen die anderen, in Quarzglas vorgenommenen Versuche ergab; wäre durch Reaktion mit dem Gefäßmaterial ein nur bei höherer Temperatur flüchtiger Stoff entstanden, so hätte das erste Kriterium nicht ausgereicht, um dieses festzustellen; Versuche mit verschiedenem Gefäßmaterial aber hätten voraussichtlich Fehler im Dampfdruck von verschiedener Größe ergeben sollen.

Die Daten für die Überführungsmessungen<sup>2)</sup> finden sich in Tabelle 4. Die Bedeutung der Bezeichnungen ist am Kopf vermerkt. Die überführte Substanzmenge ist als  $g/M$  in Millimolen  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  angegeben. Die Berechnung des gesuchten Dampfdruckes  $p$  erfolgte nach dem DALTON'schen Partialdruckgesetz gemäß der Formel:

$$p = \frac{B \cdot g/M}{N + g/M}.$$

Dabei entstand zunächst die Frage, welches Molekular-

<sup>1)</sup> Die Versuchsreihe 1 wurde bereits früher in der Festschrift (Manuskript) zum 50. Geburtstag von W. BILTZ, 8. März 1927, mitgeteilt.

<sup>2)</sup> Bei den Vorversuchen unterstützte uns in dankenswerter Weise Herr Dr. F. MEYER.

Tabelle 4

Dampfdruckmessungen nach der Überführungsmethode

 $B$  = Gesamtdruck in der Apparatur in mm Hg von 0° C $N$  = Durchgeleitete Wasserstoffmenge in Millimolen $g$  = Überführte Substanzmenge in Milligramm $M$  = Molekulargewicht ( $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  bzw.  $\text{Al}_2\text{Br}_6$ ; vgl. Text S. 26 u. 28) $p$  = Dampfdruck in mm Hg $v$  = Strömungsgeschwindigkeit in  $\text{cm}^3 \text{H}_2$  pro Stunde

Nr.	$t^{\circ}\text{C}$	$T$	$1/T \cdot 10^3$	$B$	$N$	$g/M$		$p$	$\log p$	$v$
						aus Hal.- Best.	aus Al- Best.			
Aluminiumchlorid										
1	119,6	392,6	2,547	765,7	20,064	0,1821		6,9	0,838	340
2	120,0	393,0	2,545	763,6	19,974	0,2158		8,2	0,912	160
3	120,7	393,7	2,540	763,4	20,003	0,2031		7,7	0,885	300
4	127,3	400,3	2,498	758,5	19,773	0,3851		14,5	1,161	140
5	137,9	410,9	2,434	762,5	20,064	0,9655	0,9663	35,0	1,544	200
6	142,5	414,5	2,407	753,2	11,704	0,7517		45,5	1,658	260
7	150,6	423,6	2,361	760,1	8,164	1,0826		89,0	1,949	110
8	153,6	426,6	2,344	760,1	11,793	2,0484		112,5	2,051	220
9	155,1	428,1	2,336	755,6	8,088	1,7676	1,7696	135,5	2,132	70
Aluminiumbromid										
1	123,0	396,0	2,525	754,2	19,601	0,3269		12,4	1,092	160
2	156,0	429,0	2,331	747,7	11,448	0,8208		50,1	1,699	180
3	174,7	447,7	2,234	753,4	19,496		2,7761	93,9	1,974	475
4	197,8	470,8	2,124	732,4	18,959		6,8492	194,4	2,289	190

gewicht  $M$  einzusetzen sei, da mit der Möglichkeit zu rechnen war, daß höhere Polymere als  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  auftraten. Nach den unter 1. mitgeteilten Dampfdruckbestimmungen extrapoliert man für die Dissoziation:  $\text{Al}_2\text{Cl}_6 = 2\text{AlCl}_3$  für den gesättigten Dampf beim Siedepunkt einen Dissoziationsgrad von nur 0,2%, für tiefere Temperaturen noch kleinere Werte; also spielt im gesättigten Dampf die Menge der einfachen Moleküle  $\text{AlCl}_3$  praktisch keine Rolle mehr.<sup>1)</sup> Findet keine weitere Polymerisation über die dimere Stufe hinaus statt, so sollten die mit dem Molekulargewicht  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  berechneten Überführungswerte mit den direkten Dampfdruckbestimmungen innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen. Fig. 8 zeigt, daß dies der Fall ist. Würde man dagegen das Molgewicht von  $\text{Al}_3\text{Cl}_9$  zur Berechnung benutzen, so fände man  $\log p$  um etwa 0,16 kleiner, ein Betrag, der, wie Fig. 8 zeigt, weit außerhalb der Fehlergrenze liegt. Es ist damit also gezeigt, daß selbst im gesättigten Dampf höhere Polymere in merkbarer Menge sicher nicht auftreten.

<sup>1)</sup> Eine gewisse Unsicherheit in dem extrapolierten Zahlenwert des Dissoziationsgrades spielt dabei wegen dessen Kleinheit keine Rolle.



Bei der Variation der Strömungsgeschwindigkeit zur Prüfung auf erreichte Sättigung fiel wieder die geringe Verdampfungsgeschwindigkeit des Aluminiumchlorids auf. Trotzdem die Strecke, auf die der Wasserstoff mit dem Bodenkörper in Berührung kam, wegen der Anwendung des Schlangenrohres (vgl. S. 22) hier ganz erheblich größer war (etwa 100 cm lang) als bei den Messungen am Bromid und Jodid, ergaben die Überführungsversuche Nr. 1, 3 und 6 eine allerdings kleine, aber deutliche Abnahme des gefundenen Dampfdruckwertes bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten. Die anderen Versuche mit Geschwindigkeiten von 220 bis zu dem kleinen Wert von nur  $70 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{Std.}$  dagegen zeigen nur noch zufällige Streuungen<sup>1)</sup>, die zudem so klein sind, daß sie erst bei einer wesentlich größeren Darstellung als in Fig. 8 in Erscheinung treten. Auch bei den Isoteniskopmessungen konnte man die geringe Verdampfungsgeschwindigkeit beobachten, wenn man bei konstanter Badtemperatur etwas Dampf durch die Sperrflüssigkeit des Nullmanometers absaugte und so den Druck erniedrigte; es dauerte dann im Vergleich zum Verhalten geschmolzener Stoffe unverhältnismäßig lange (bis zu 15 Minuten), bis der Gleichgewichtsdruck wieder erreicht wurde.

Ähnliche Ergebnisse wurden von SMITS, MEYERING und KAMERMANS<sup>2)</sup> beobachtet und genau studiert. Sie deuteten die Erscheinung durch die Annahme, daß festes Aluminiumchlorid eine Lösung zweier Komponenten von verschiedenem Dampfdruck darstelle; durch partielles Absublimieren eines Teiles des Bodenkörpers wird im Rest das pseudobinäre Gleichgewicht zwischen beiden Komponenten zugunsten derjenigen mit dem kleineren Dampfdruck verschoben, und es bedarf einer gewissen Zeit, bis das Gleichgewicht im Bodenkörper wieder hergestellt ist. Da uns aber die Vorstellung einer festen Lösung zweier verschiedener Komponenten von gleicher stofflicher Zusammensetzung mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft zu sein scheint, möchten wir uns mit der Feststellung der geringen Verdampfungsgeschwindigkeit begnügen und in diesem Zusammenhang nur noch darauf verweisen, daß man bei festen Stoffen diese Erscheinung häufiger antrifft.

β) Beim Aluminiumbromid waren Messungen nach allen vier Methoden möglich; sie führten ohne nennenswerte Schwierigkeiten zu gut übereinstimmenden Resultaten. Nur die kleinen Dampfdruckwerte der Isoteniskopversuchsreihe 3 mögen etwas unsicherer als die anderen Messungen sein, weil hier das geschmolzene Zinn im Manometer etwas an der Quarzwand „hing“; sie sind deshalb in Tabelle 3 geklammert. Für die Auswertung und die Ergebnisse der Überführungsmessungen gilt das beim Chlorid gesagte. Für den gesättigten

<sup>1)</sup> Nach der Auffassung von SMITS (vgl. im Text weiter unten) bedeutet diese Unabhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit, daß das pseudobinäre Gleichgewicht im Bodenkörper unter diesen Bedingungen genügend Zeit hatte, sich einzustellen.

<sup>2)</sup> A. SMITS, J. L. MEYERING u. M. A. KAMERMANS, Proc. Kon. Akad. Wet. Amsterdam, zurzeit im Druck. Wir danken Herrn Professor SMITS bestens dafür, daß er so freundlich war, uns vor der Publikation Einsicht in diese Abhandlung zu gewähren. — Vgl. hierzu auch die ähnlichen Erfahrungen von SMITS und Mitarbeitern, an:  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

Dampf beim Siedepunkt ergibt die Extrapolation der Dampfdichtebestimmungen einen Dissoziationsgrad von 0,7%; die Übereinstimmung der mit dem Molgewicht  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  berechneten Überführungsmessungen mit den direkt bestimmten Dampfdrücken be-

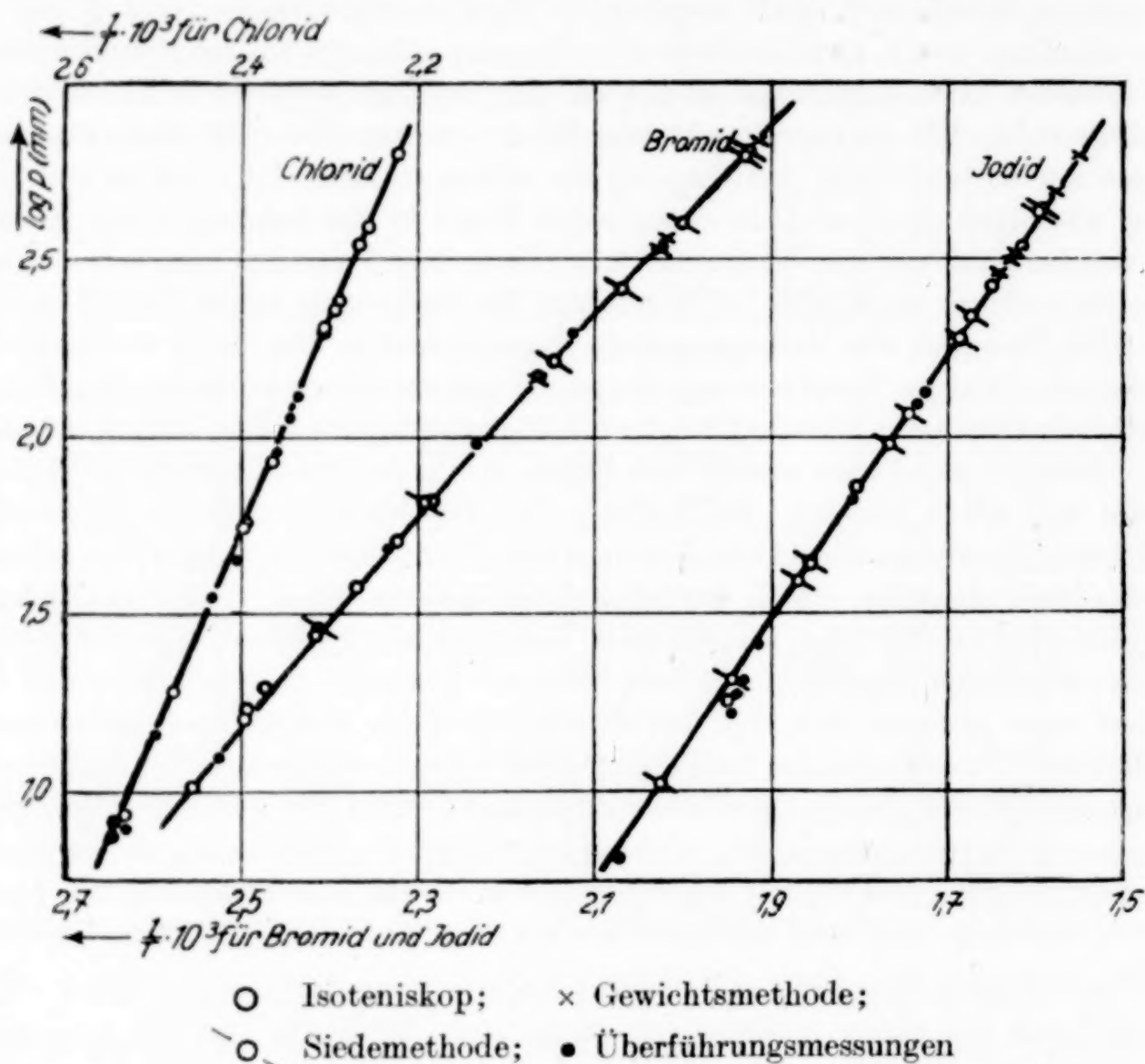


Fig. 8. Dampfdruckmessungen

weist die Abwesenheit von höheren Polymeren und spricht ferner für die Richtigkeit der Dampfdichte- und der direkten Dampfdruckmessungen.

Ein Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit ist hier selbst bei der Geschwindigkeit von  $475 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{Std.}$  nicht festzustellen (s. Tab. 4). Nach Beendigung der Versuchsreihe wurde der restliche Bodenkörper in Wasser gelöst und in aliquoten Teilen Al und Br bestimmt; man fand ein Molverhältnis  $\text{Al}:\text{Br} = 1,005:3$ .

$\gamma$ ) Die direkten Dampfdruckbestimmungen am Aluminiumjodid verliefen ebenfalls ohne Störungen und stimmten untereinander befriedigend überein.

Die Auswertung der Überführungsmessungen (Tabelle 5) gestaltete sich hier etwas schwieriger, denn wir befinden uns bei diesem Stoff unter den Bedingungen des gesättigten Dampfes schon im



Dissoziationsgebiet der Doppelmoleküle. Es wären grundsätzlich zwei Wege zur Auswertung gangbar. Man könnte erstens den Sättigungsdruck  $p$  als durch die graphisch ausgeglichenen, direkten Dampfdruckbestimmungen (vgl. Fig. 8) gegeben betrachten und nach der Formel von S. 25 das zugehörige Molekulargewicht  $M$  berechnen, das dann das mittlere Molekulargewicht des betreffenden Gleichgewichtsgemisches von Mono- und Dimeren darstellt. Aus  $M$  könnte man nun die Dissoziationskonstante  $K_p$  ableiten und diese mit den früher erhaltenen Werten vergleichen. Bei dieser Art der Berechnung gehen aber die Versuchsfehler in sehr ungünstiger Weise ein, so daß die Resultate stark entstellt werden. Deshalb sind in dieser Weise nur die Überführungsversuche Nr. 5—8 ausgewertet, bei denen die Versuchsfehler eine geringere Rolle spielen, da es sich um die bei den höchsten Temperaturen bestimmten Werte handelt. Die so erhaltenen  $K_p$ -Werte sind in Fig. 2 mit eingetragen; sie liegen gegenüber der aus den Dampfdichtebestimmungen erhaltenen Kurve durchweg etwas zu hoch. Wir glauben dies darauf zurückführen zu müssen, daß die letzteren bei den tiefsten Temperaturen wegen Adsorptionsstörungen (vgl. S. 8) etwas zu klein ausgefallen sind (vgl. S. 30),

Einen geringeren Einfluß haben die Versuchsfehler, wenn wir zur Auswertung den umgekehrten Weg einschlagen, d. h. wir extrapolieren die aus den Dampfdichtemessungen gewonnenen  $K_p$ -Werte, berechnen damit aus den Überführungsversuchen die Dampfdrucke und prüfen diese dann auf Übereinstimmung mit den direkt bestimmten Werten.

Die entsprechende Rechnung gestaltet sich folgendermaßen: Sind  $p_1$  und  $p_2$  die Partialdrucke von  $\text{AlJ}_3$  bzw.  $\text{Al}_2\text{J}_6$  im gesättigten Dampf,  $g_1$  und  $g_2$  die entsprechenden überführten Mengen und  $M_1$  und  $M_2 = 2M_1$  die zugehörigen Molekulargewichte, so gelten an Stelle der Gleichung auf S. 25 die beiden entsprechenden:

$$p_1 = \frac{B \cdot g_1 / M_1}{N + g_1 / M_1 + g_2 / 2 M_1} \quad (1)$$

$$p_2 = \frac{B \cdot g_2 / 2 M_1}{N + g_1 / M_1 + g_2 / 2 M_1} \quad (2)$$

Diese sind aber jetzt nicht ohne weiteres auswertbar, weil ja durch das Experiment nur die Summe

$$g_1 + g_2 = g \quad (3)$$

gegeben ist. Die Berechnung der vier Unbekannten:  $g_1$ ,  $g_2$ ,  $p_1$ ,  $p_2$  wird aber möglich, wenn man die nach der ausgleichenden Geraden der Fig. 2 auf die fragliche Versuchstemperatur extrapolierte Dissoziationskonstante

$$K_p = \frac{p_1^2}{p_2} \quad (4)$$

zu Hilfe nimmt. Eliminiert man zunächst  $g_2$  in (1) und (2) durch (3) und setzt diese Werte für  $p_1$  und  $p_2$  in (4) ein, so läßt sich  $g_1$  berechnen:

$$g_1 = -\frac{N M_1 K_p}{K_p + 4B} + \sqrt{\frac{2N M_1 K_p g + g^2 K_p}{K_p + 4B} + \left(\frac{N M_1 K_p}{K_p + 4B}\right)^2} \quad (5)^1$$

Mit diesem Wert für  $g_1$  erhält man:

$$p_1 = \frac{2B g_1}{2N M_1 + g + g_1} \quad (6)$$

und nach (4) schließlich  $p_2$ . Die Summe  $p_1 + p_2 = p$  ergibt dann den gesuchten Sättigungsdruck.

Tabelle 5

Dampfdruckmessungen nach der Überführungsmethode

Aluminiumjodid

Bezeichnungen wie Tabelle 4

 $K_p = p_1^2/p_2 =$  Dissoziationskonstante $p_1 =$  Partialdruck von  $\text{AlJ}_3$  $p_2 =$  Partialdruck von  $\text{Al}_2\text{J}_6$  $p = p_1 + p_2 =$  gesamter Sättigungsdruck

Nr.	$t^{\circ} \text{C}$	$T$	$1/T \cdot 10^3$	$B$	$N$	$g$		$\log K_p^{(2)}$	$p_1$	$p_2$	$p$	$\log p$	$v$	Nr. Meßreihe
						aus Hal.- Best.	aus Al- Best.							
1	209,8	482,8	2,071	749,9	19,252	113,7	113,6	0,65-1	1,5	5,0	6,5	0,813	380	I
2	240,8	513,8	1,946	749,2	19,379	348,5	—	0,26	5,0	13,7	18,7	1,272	290	I
3	242,2	515,2	1,941	737,5	11,288	223,7	—	0,28	5,3	14,7	20,0	1,301	135	II
4	243,2	516,2	1,937	747,3	19,447	376,1	—	0,30	5,4	14,6	20,0	1,301	300	I
5	249,5	522,5	1,914	739,2	11,296	286,8	—	0,415	7,0	18,7	25,7	1,410	110	II
6	280,5	553,5	1,807	756,5	19,502	1303,9	—	0,93	19,9	46,5	66,4	1,822	260	I
7	303,4	576,4	1,735	755,4	8,023	1070,6	1072,5	1,28	39,9	83,6	123,5	2,092	90	II
8	305,0	578,0	1,730	766,3	8,147	1111,7	—	1,30	41,5	86,3	127,8	2,107	84	II

Die entsprechenden Zahlendaten sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die danach berechneten Sättigungsdrucke  $p$  sind in Fig. 8 mit den direkten Dampfdruckmessungen verglichen; die letzteren sind durch eine eingezeichnete Gerade ausgeglichen. Während bei höheren Temperaturen die Übereinstimmung recht gut ist, liegen die Überführungswerte bei niedrigen Temperaturen etwas tiefer. Doch überschreiten diese Abweichungen die experimentellen Fehler nur unwesentlich (die maximale Abweichung entspricht  $2,5^\circ$  Temperaturdifferenz), wobei zu berücksichtigen ist, daß es sich bei diesem Vergleich um eine Kombination von drei verschiedenartigen Messungen handelt und daß Jodide im allgemeinen besonders empfindliche Stoffe sind. Abgesehen von dieser kleinen Unsicherheit aber können wir

<sup>1)</sup> Die negative Wurzel ergäbe einen physikalisch bedeutungslosen Wert.

<sup>2)</sup> Extrapoliert nach der ausgezogenen Ausgleichsgeraden der Fig. 2.



sagen, daß die Ergebnisse von Dampfdichte-, direkten Dampfdruck- und Überführungsmessungen in Einklang stehen; so spricht auch hier nichts für das Auftreten von höheren Polymeren; diese würden sogar eine Abweichung der Überführungsmessungen im umgekehrten Sinne ergeben, wie wir sie fanden.

Wie Fig. 8 und Tabelle 5 zeigen, sind nur bei den höchsten Strömungsgeschwindigkeiten (Versuch Nr. 1, 2, 4) vielleicht geringe Anzeichen unvollkommener Sättigung zu bemerken. Die überführten Substanzmengen waren gewöhnlich trotz der beschriebenen äußersten Vorsichtsmaßregeln ganz schwach rötlich gefärbt; zur Analyse wurden die Lösungen vorher durch einige Tropfen  $\text{SO}_2$ -Lösung reduziert. Diese geringfügige Jodabscheidung im Kondensat dürfte kaum einen merkbaren Fehler verursacht haben, wie die in zwei Fällen ausgeführten Al-Bestimmungen (vgl. Tabelle 5) zeigen. Zur weiteren Sicherung der Ergebnisse wurden zwei Meßreihen mit unabhängig dargestelltem Bodenkörper ausgeführt (vgl. die letzte Spalte der Tabelle 5). In beiden Fällen blieb der Bodenkörper bis zum Schluß völlig farblos. Eine nach Beendigung der Meßreihe II durchgeführte Analyse des Bodenkörpers ergab ein Molverhältnis:  $\text{Al}:\text{J} = 1,001:3$ .

### 3. Auswertung der Messungsergebnisse

#### a) Folgerungen aus den Messungen der Dampfdichten

Die Messungen der Dampfdichten der Aluminiumhalogenide sollten erstens die Frage nach der Existenz von höheren Polymeren klären und ferner genauere quantitative Angaben liefern zur Auswertung der Dampfdrucke in energetischer Hinsicht.

Die Frage der höheren Polymeren: Bei der Berechnung der Dissoziationskonstanten  $K_p$  aus den Dampfdichtebestimmungen hatten wir die Annahme gemacht, daß es sich um die Dissoziation:

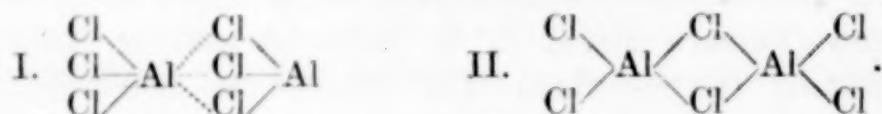
$\text{Al}_2\text{Hal}_6 = 2\text{AlHal}_3$  handele. Die Geradlinigkeit der  $\log K_p / \frac{1}{T}$ -

Kurven (Fig. 2) beweist für die ungesättigten Dämpfe die Richtigkeit dieser Annahme über ein weites Temperaturgebiet. Höhere Polymere waren am ehesten bei tiefen Temperaturen zu erwarten; es wurden deshalb bei den tiefsten Temperaturen, bei welchen der Dampf überhaupt zugänglich ist, d. h. im gesättigten Dampf, Dichtemessungen nach dem HORSTMANN'schen Prinzip ausgeführt. Aber selbst dabei ergaben sich keinerlei Anzeichen für die Existenz von höheren Polymeren; vielmehr bestehen die gesättigten Dämpfe von Aluminiumchlorid und -bromid praktisch nur aus Doppelmolekülen, der des Jodids ist sogar noch teilweise, beim Siedepunkt z. B. zu 24% in einfache Moleküle dissoziiert.

NILSON und PETTERSSON's Werte für die Dampfdichten (vgl. S. 3), auf Grund deren sie auf die Existenz von höheren Polymeren schlossen, liegen unter-

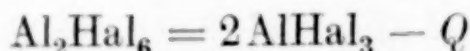
halb 440° C durchweg höher als die unsrigen; es besteht der Verdacht, daß ihre Messungen durch Adsorption und nicht völligen Ausschluß von Feuchtigkeit gestört wurden.

Als schematische Konstitutionsformeln kommen für die gasförmigen Aluminiumhalogenide hauptsächlich die beiden folgenden, von WERNER<sup>1)</sup> vorgeschlagenen in Betracht:



Von diesen ist nur II mit unseren Ergebnissen im Einklang, da man nach (I) eine kontinuierliche „Dipolassoziatio“ ohne Bevorzugung der dimeren Stufe, nach II aber Stillstand der Assoziation bei der Molekulargröße  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  erwarten sollte. Ergebnis und Deutung sind also ganz die gleichen wie bei ULICH<sup>2)</sup>, der die Molekulargewichte der Aluminiumhalogenide in organischen Lösungsmitteln untersuchte, und für diesen Fall Formel (II) noch besonders durch die Feststellung stützen konnte, daß diese Salze in Lösung kein Dipolmoment besitzen.<sup>3)</sup>

Dissoziationswärmen. Aus den ausgleichenden Geraden für die logarithmische Darstellung der Dissoziationskonstanten  $K_p$  (Fig. 2) wurden die Dissoziationswärmen  $Q$  für die Gasreaktion:



nach CLAUSIUS-CLAPEYRON berechnet gemäß der Formel:

$$Q = - 4,57 \frac{\Delta \log K_p}{\Delta(1/T)}$$

Es ergaben sich: 29,0 kcal für das Chlorid, 26,5 für das Bromid und 22,5 für das Jodid. Den Fehler dieser Zahlen kann man für das Bromid auf etwa 0,5, für die beiden anderen Stoffe wegen der größeren Schwierigkeiten bei der Messung auf etwa 1 kcal schätzen. — Bemerkenswert ist die regelmäßige Abnahme der Dissoziationswärmen vom Chlorid zum Jodid.

Wenn man auch aus den Absolutbeträgen der Dissoziationswärmen allein noch keine zwingenden Schlüsse in bezug auf die Art der Assoziation ziehen kann<sup>4)</sup>, so sprechen diese großen Beträge doch ebenfalls gegen das Vorliegen von Dipol-

<sup>1)</sup> A. WERNER, Neuere Anschauungen ... herausg. von P. PFEIFFER, Braunschweig 1923, S. 98/99.

<sup>2)</sup> H. ULICH, Z. phys. Chem., BODENSTEIN-Festschrift 1931, S. 423; Z. Elektrochem. **37** (1931), 559.

<sup>3)</sup> In anderem Zusammenhang war Formel II bereits früher von K. FAJANS, Z. Elektrochem. **34** (1928), 510 und W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 379, für die wahrscheinlichste gehalten worden.

<sup>4)</sup> Vgl. H. DOHSE u. M. DUNKEL, Journ. chem. Soc. London **1930**, 2409.



assoziation. — Daß das Jodid am leichtesten dissoziiert, dürfte durch die geringeren Kräfte wegen der größeren Atomabstände im Molekül zu erklären sein. Man könnte die Zusammenlagerung zu Doppelmolekülen als Beginn des Aufbaus eines Ionengitters auffassen; es würde also bei der Bildung der Doppelmoleküle ein Bruchteil der Sublimationswärmen von entsprechenden Ionengittern frei werden. Nun kennt man aber an Sublimationswärmen von Ionengittern nur diejenigen einwertiger Halogenide<sup>1)</sup>; befriedigend ist, daß diese — entgegengesetzt wie diejenigen von Molekülgittern — den gleichen Gang vom Chlorid zum Jodid zeigen, wie hier die Dissoziationswärmen; allerdings ist in diesem Vergleich eine nicht ohne weiteres gerechtfertigte Extrapolation auf Verbindungen mit dreiwertigem Kation enthalten. — Man kann auch mit VAN ARKEL und DE BOER<sup>2)</sup> die räumlichen Verhältnisse zur Erklärung heranziehen. Augenscheinlich sind für Verbindungen vom Typus  $X Y_3$  die Bedingungen zu einer weiteren Anlagerung an das Zentralatom am günstigsten bei großem Kation und kleinem Anion, das wäre also in unserem Falle beim Aluminiumchlorid. Wird das Anion größer (Aluminiumjodid), oder das Kation kleiner (Borhalogenide), so ist ein stärkeres „Beiseiteschieben“ der vorhandenen drei Liganden notwendig, um Platz für einen vierten zu schaffen<sup>3)</sup>; entsprechend findet die Doppelmolekülbildung beim Aluminiumjodid schwerer, bei den Borhalogeniden überhaupt nicht mehr statt.

### b) Die Verdampfungswärmen

Aus den graphisch ausgeglichenen Dampfdruckkurven (Fig. 8) wurden die Verdampfungswärmen nach CLAUSIUS-CLAPEYRON in der soeben geschilderten Weise (vgl. S. 32) berechnet.

Für das Chlorid fand man so für die Sublimationswärme:  $\sigma = 27,0$  kcal/Mol  $Al_2Cl_6$ , und zwar konstant für den ganzen gemessenen Temperaturbereich gemäß der Geradlinigkeit der  $\log p - 1/T$ -Kurve. — SMITS, MEYERING und KAMERMANS<sup>4)</sup> haben die Dampfdrucke des Chlorids bis zu höheren Temperaturen als wir bestimmt und haben ihre Messungen auf die Schmelze ausgedehnt. Soweit sich unser Temperaturgebiet damit deckt, ist die Übereinstimmung sehr gut; die Abweichungen zwischen den Messungen dieser Autoren und den hier gefundenen Werten sind nicht größer als die innerhalb der beiderseitigen einzelnen Meßreihen; sie entsprechen nur in Ausnahmefällen Temperaturdifferenzen von mehr als  $0,5^\circ$  und streuen unsystematisch. Aus den SMITS'schen Werten folgt als Sublimationswärme

<sup>1)</sup> Vgl. K. FAJANS, Z. phys. Chem., BODENSTEIN-Festschrift 1931, S. 725.

<sup>2)</sup> A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, Physica 4 (1924) 382; vgl. auch VAN ARKEL u. DE BOER, Chemische Bindung, Deutsche Ausg. von L. u. W. KLEMM, Leipzig 1931, 27.

<sup>3)</sup> Vgl. auch W. KLEMM, E. CLAUSEN u. H. JACOBI, Z. anorg. u. allg. Chem. 200 (1931), 380.

<sup>4)</sup> A. SMITS, J. L. MEYERING u. M. A. KAMERMANS, Proc. Kon. Akad. Wet. Amsterdam, zurzeit im Druck.

$\sigma = 27,4 \text{ kcal.}^1)$  — Für die Verdampfungswärme berechnet SMITS aus den Dampfdrucken der Schmelze  $\lambda = 9,6 \text{ kcal}$ , so daß für die Schmelzwärme  $q = 17,8 \text{ kcal}$  folgt in befriedigender Übereinstimmung mit dem von uns früher<sup>2)</sup> kalorimetrisch zu  $17,0 \text{ kcal}$  gefundenen Wert.

Die Dampfdruckkurve des Bromids ist deutlich gekrümmt (vgl. Fig. 8) sie wird nach hohen Temperaturen zu flacher. Für  $T \sim 410^\circ \text{ abs.}$  ergibt sich für die Verdampfungswärme  $\lambda_{410} = 13,9$ , für  $T \sim 510^\circ \lambda_{510} = 12,1 \text{ kcal/Mol Al}_2\text{Br}_6$ .

Dieses verschiedenartige Verhalten von Chlorid und Bromid läßt sich leicht durch folgende Überschlagsrechnung verständlich machen. Dabei beziehen wir alle Größen auf das Molgewicht  $\text{Al}_2\text{Hal}_6$ . Nach dem KIRCHHOFF'schen Satz folgt aus der gefundenen Temperaturabhängigkeit der Sublimations- bzw. Verdampfungswärmen für die Differenz der spezifischen Wärmen ( $K = \text{Kondensat}$ ,  $g = \text{Gas}$ ) beim Chlorid:  $C_k - C_g = 0$ , jedoch beim Bromid:

$$C_k - C_g = 18 \text{ cal}^3).$$

Nun ist aber das Kondensat bei den betrachteten Temperaturen im Fall des Chlorids noch fest und  $C_k$  etwa gleich  $45\text{—}50 \text{ cal}^4)$ , das Bromid jedoch ist geschmolzen und  $C_k$  etwa gleich  $60 \text{ cal}^4)$ , also merklich größer als beim Chlorid. Aus diesen Zahlen und den soeben abgeleiteten Differenzen findet man für  $C_g$  beim Chlorid:  $45\text{—}50 \text{ cal}$ , beim Bromid  $42 \text{ cal}$ , während der klassische Wert für die Molwärme eines achttatomigen Gases bei Anregung aller Freiheitsgrade  $44 \text{ cal}$  beträgt. Es ist sehr befriedigend, daß sich also die Molwärmen der Gase als praktisch gleich und als nahe übereinstimmend mit dem theoretischen Grenzwert ergeben. Die unterschiedlichen Werte für den Temperaturkoeffizienten der Verdampfungswärme lassen sich somit zwanglos darauf zurückführen, daß der Bodenkörper beim Chlorid fest, beim Bromid aber geschmolzen ist.

Bei einer entsprechenden Auswertung der Dampfdrucke des Jodids ist die Dissoziation des gesättigten Dampfes zu berücksichtigen.

<sup>1)</sup> In der auf S. 33 unter <sup>4)</sup> zitierten Abhandlung wurde die Sublimationswärme als stark temperaturabhängig angenommen; es ergab sich so beim Tripelpunkt:  $\sigma = 28,8 \text{ kcal}$ . Laut freundlicher brieflicher Mitteilung hält Herr Prof. SMITS aber auf Grund weiterer Messungen die im Text genannte, praktisch temperaturunabhängige Zahl für richtiger.

<sup>2)</sup> W. FISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 340. Der Wert ist natürlich für 1 Mol  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  anzusetzen, weil sich die nach CLAUSIUS-CLAPEYRON berechneten Verdampfungswärmen laut unseren Dampfdruckmessungen auf diese Molekulargröße beziehen.

<sup>3)</sup> Dieser Betrag ist nicht unwahrscheinlich groß. Da  $C_k$  für ähnliche geschmolzene Stoffe fast immer den DULONG-PETIT'schen Wert stark überschreitet, während  $C_g$  höchstens in geringem Maße größer als der klassische Betrag zu sein scheint, sind für vielatomige Moleküle durchaus Beträge für  $C_k - C_g$  von obiger Größenordnung zu erwarten. Vgl. M. TRAUTZ u. W. BADSTÜBNER, Ann. Phys. (5) **8** (1931), 185.

<sup>4)</sup> Diese Zahlen ergeben sich aus den Messungen bei W. FISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 337.



Dazu wurden die ausgeglichenen Sättigungsdrucke<sup>1)</sup>  $p = p_1 + p_2$  (vgl. Fig. 8) mit Hilfe der nach Fig. 2 extrapolierten Werte für  $K_p = \frac{p_1^2}{p_2}$  zerlegt in die Partialdrucke  $p_1$  und  $p_2$  von  $\text{AlJ}_3$  bzw.  $\text{Al}_2\text{J}_6$ ; mit diesen Werten wurden die „Partialdampfdruckkurven“ in logarithmischer Darstellung gezeichnet (vgl. Fig. 9; man erkennt daran deutlich die Zunahme der Dissoziation mit steigender Temperatur). Beide Partialdruckkurven erweisen sich ebenfalls als schwach gekrümmt, was allerdings in der stark verkleinerten Fig. 9 nicht zum Ausdruck kommt. In Anbetracht dessen, daß diese Daten sowohl wegen der größeren Meßfehler als auch wegen dieser Zerlegung in die Partialdrucke unsicherer sind als beim Bromid, sehen wir von einer entsprechenden Diskussion ab. — Die Tatsache, daß die Gesamtsättigungsdruckkurve des Aluminiumjodids, die ja die Summe der Partialdruckkurven darstellt, nicht gekrümmt erscheint, erklärt sich leicht dadurch, daß der Krümmung der Partialdruckkurven die zunehmende Dissoziation im gesättigten Dampf entgegenwirkt.

Aus diesen Partialdampfdruckkurven wurden nun in der oben beschriebenen Weise die Verdampfungswärmen berechnet. Für die Verdampfung zu  $\text{Al}_2\text{J}_6$ -Molekülen findet man so:  $\lambda_{500} = 16,5$  kcal/Mol  $\text{Al}_2\text{J}_6$ ,  $\lambda_{600} = 16,2$  kcal/Mol  $\text{Al}_2\text{J}_6$ ; für die Verdampfung zu  $\text{AlJ}_3$ -Molekülen ergibt sich:  $\lambda_{500} = 19,5$  kcal/Mol  $\text{AlJ}_3$ ,  $\lambda_{600} = 19,3$  kcal/Mol  $\text{AlJ}_3$ .

Betreffs der Fehlergrenzen der Verdampfungswärmen ist folgendes zu bemerken: Da die Dampfdruckmessungen bei kleinen Drucken dem Wesen der Methoden nach einen größeren prozentischen Fehler besitzen als bei großen Drucken, gilt das gleiche für die abgeleiteten Verdampfungswärmen. Wir möchten für das Chlorid und das Bromid den wahrscheinlichen Fehler der Verdampfungswärme bei höherer Temperatur auf einige Zehntel kcal schätzen, während er beim Jodid wegen der mittelbaren Art der Berechnung etwa 1 kcal betragen mag; für die Verdampfungswärmen bei den niedrigeren Temperaturen wird er entsprechend etwas größer sein.

### c) Übersicht über die Ergebnisse

In Tabelle 6 ist eine Übersicht über die Sublimations-, Schmelz- und Verdampfungswärmen gegeben.

Bei den Fällen mit temperaturabhängiger Verdampfungswärme war eine geringe Extrapolation notwendig, um zu den Werten beim Schmelz- bzw. Siedepunkt zu gelangen. Die Sublimationswärmen vom Bromid und Jodid wurden durch Addition der Schmelzwärmen und Verdampfungswärmen beim Schmelzpunkt erhalten, während beim Chlorid die Verdampfungswärme nach SMITS

<sup>1)</sup> Wegen der kleinen Unstimmigkeit zwischen den direkten und den Überführungs-Dampfdruckmessungen besteht dabei eine gewisse Unsicherheit. Für die obige Berechnung wurde die in Fig. 8 ausgezogene Kurve, der die direkten Dampfdruckmessungen zugrunde liegen, benutzt. Verwendet man anstatt dessen die Ergebnisse der Überführungsmessungen, so werden die Werte für die Verdampfungswärmen nur um 0,2—0,3 kcal geändert.

(vgl. S. 34) eingesetzt wurde. — Für das Aluminiumjodid sind entsprechend den auf verschiedene Molekülgröße bezogenen Daten drei Spalten vorgesehen; die letzte bezieht sich auf das Gleichgewichtsgemisch von  $\text{AlJ}_3$  und  $\text{Al}_2\text{J}_6$ . Die auf dieses, und zwar auf 1 Mol des Gemisches, bezogene Verdampfungswärme wurde aus den Partialverdampfungswärmen und der Zusammensetzung des Dampfes beim Siedepunkt (0,39 Mol  $\text{AlJ}_3$  auf 0,61 Mol  $\text{Al}_2\text{J}_6$ ) berechnet. — Die Tatsache, daß man zur Berechnung der Sublimationswärme von  $\text{Al}_2\text{J}_6$  einen doppelt so großen Betrag für die Schmelzwärme zu der betreffenden Verdampfungswärme zu addieren hat, wie bei der entsprechenden Rechnung für  $\text{AlJ}_3$ , bedingt eine Merkwürdigkeit: Während die Verdampfungswärme zu  $\text{AlJ}_3$  um 3 kcal größer ist als diejenige zu  $\text{Al}_2\text{J}_6$  und entsprechend der Partialdruck des Monomeren im gesättigten Dampf über der Schmelze mit der Temperatur steiler ansteigt (vgl. Fig. 9), sind die beiden Sublimationswärmen einander annähernd gleich, was einen fast temperaturunabhängigen Dissoziationsgrad des gesättigten Dampfes über dem festen Bodenkörper bedingt.

Es sind ferner in Tabelle 6 die Dissoziationswärmen der gasförmigen Doppelmoleküle, der Dissoziationsgrad beim Siedepunkt und die Daten für Schmelz-, Siede- und kritische Temperatur aufgenommen. Als Siede- bzw. Sublimationstemperaturen sind die Zahlen, die sich aus den hier mitgeteilten Dampfdruckkurven ergeben, eingesetzt. Bezüglich der geklammerten, extrapolierten Zahlen vgl. S. 39. Der Siedepunkt für das Jodid,  $381^\circ\text{C}$ , stimmt sehr gut mit dem von BILTZ und VOIGT<sup>1)</sup> gefundenen ( $382^\circ$ ) überein, während ältere Literaturdaten für die Siedepunkte der drei Halogenide<sup>2)</sup> z. T. erheblich abweichen. Die als Siede- bzw. Sublimationspunkte von  $\text{Al}_2\text{J}_6$  bzw.  $\text{AlJ}_3$  tabellierten Zahlen bedeuten die „Partialsiedepunkte“, d. h. die Temperaturen, bei denen im gesättigten Dampf die betreffenden Partialdrucke einzeln gleich 1 Atm. sind; wegen dieser abweichenden Bedeutung sind diese Zahlen in Anführungsstriche gesetzt.

Allgemeines: Aus dieser Zusammenstellung ersieht man folgendes: Alle Angaben, die sich auf den flüssigen und gasförmigen Zustand beziehen, zeigen ein normales Verhalten und stufen sich gleichmäßig vom Chlorid zum Jodid ab, nur das kristallisierte Chlorid nimmt eine Sonderstellung ein. Während z. B. der Quotient  $T_{\text{sd}}/T_{\text{K}}$  für alle drei Halogenide praktisch gleich ist, nimmt das Verhältnis  $T_{\text{E}}/T_{\text{sd}}$  bei dem sublimierenden Chlorid den abnormen Wert von 1,08 an; bei gleichmäßiger Abstufung der Dissoziationswärmen der gasförmigen Doppelmoleküle und der Verdampfungswärmen ist die Sublimationswärme des Chlorids unverhältnismäßig viel größer als die des Bromids und Jodids, und in noch stärkerem Maße gilt das von der Schmelzwärme. Sehr augenfällig spiegeln sich diese Verhältnisse in einem vervollständigten Bild der Sättigungsdrucke wieder. In Fig. 9 sind die Kurven, soweit unsere bzw. beim Chlorid die SMITS'schen Messungen

<sup>1)</sup> W. BILTZ u. A. VOIGT, Z. anorg. u. allg. Chem. **126** (1923), 39.

<sup>2)</sup> Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen.



Tabelle 6

	Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	Al <sub>2</sub> Br <sub>6</sub>	Al <sub>2</sub> J <sub>6</sub>	AlJ <sub>3</sub>	(AlJ <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> J <sub>6</sub> ) <sup>1)</sup>
Sublimationswärme beim Schmelzpunkt $\sigma_{T_E}$	27,0	19,4	24,2	23,4	—
Schmelzwärme <sup>5)</sup> $\cdot \varrho$	17,0	5,4	7,6	3,8	—
Verdampfungs- wärme b. Schmelz- punkt . . . . . $\lambda_{T_E}$	9,6 <sup>6)</sup>	14,0	16,6	19,6	—
Verdampfungs- wärme beim Siede- punkt . . . . . $\lambda_{T_{Sd}}$					
Absolute Schmelztem- peratur . . . . . $T_E$	466 <sup>6)</sup>	370 <sup>2)</sup>	—	—	464 <sup>2)</sup>
Absolute Sublimations- temperatur . . . . . $T_{Sbl}$	453	(465) <sup>4)</sup>	(„595“) <sup>4)</sup>	(„640“) <sup>4)</sup>	—
Absolute Siedetempe- ratur . . . . . $T_{Sd}$	(433) <sup>4)</sup> <sup>6)</sup>	528	„680“	„700“	654
Absolute kritische Tem- peratur <sup>3)</sup> . . . . . $T_K$	630	772	—	—	955
Dissoziationswärme der Doppelmoleküle in kcal $D$	29,0	26,5	22,5		
Dissoziationsgrad beim Siede- bzw. Sublima- tionspunkt. . . . . $\alpha \%$	0,02	0,7	24		
$T_E/T_{Sd}$ . . . . .	1,08	0,70	—	—	0,71
$T_{Sd}/T_K$ . . . . .	0,69	0,68	—	—	0,68
TROUTON'scher Quotient . . . . . $\lambda_{T_{Sd}}/T_{Sd}$	22	23	24	27	26
LE CHATELIER- FORCRAND'scher Quotient . . . . . $\sigma/T_{Sbl}$	60	42	40	37	—

reichen, ausgezogen; über diese Gebiet hinaus sind sie gestrichelt extrapoliert und beim Bromid und Jodid unter Benutzung der errechneten Zahlen für die Sublimationswärmen (nach Tabelle 6) über die Schmelzpunkte hinaus ergänzt. Man erkennt eine völlig gleich-

1) Die hierunter verzeichneten Daten beziehen sich auf das Gleichgewichtsgemisch von AlJ<sub>3</sub>- und Al<sub>2</sub>J<sub>6</sub>-Molekülen.  
2) Werte nach W. BILTZ u. A. VOIGT, Z. anorg. u. allg. Chem. 126 (1923), 39.  
3) Werte nach L. ROTINJANZ u. W. SUCHODSKI, Z. phys. Chem. 87 (1914), 635.  
4) Extrapolierte Werte.  
5) Nach W. FISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. 200 (1931), 332.  
6) Nach A. SMITS, I. L. MEYERING u. M. A. KAMERMANS, Proc. Kon. Akad. Wet. Amsterdam, zurzeit im Druck.

mäßige Abnahme der Sättigungsdrucke der Schmelzen vom Chlorid über das Bromid zum Jodid, während bei den Sublimationsdrucken das Chlorid wegen seines hohen Schmelzpunktes und der Steilheit seiner Kurve das gleichmäßige Verhalten durchbricht und sogar die Kurve des Bromids schneidet. Dieses Verhalten steht aber im Einklang mit der von BILTZ und VOIGT vertretenen Auffassung über die Konstitution dieser Stoffe; danach nimmt nämlich auch nur das feste Aluminiumchlorid als Ionen- bzw. Schichtengitter eine Sonderstellung

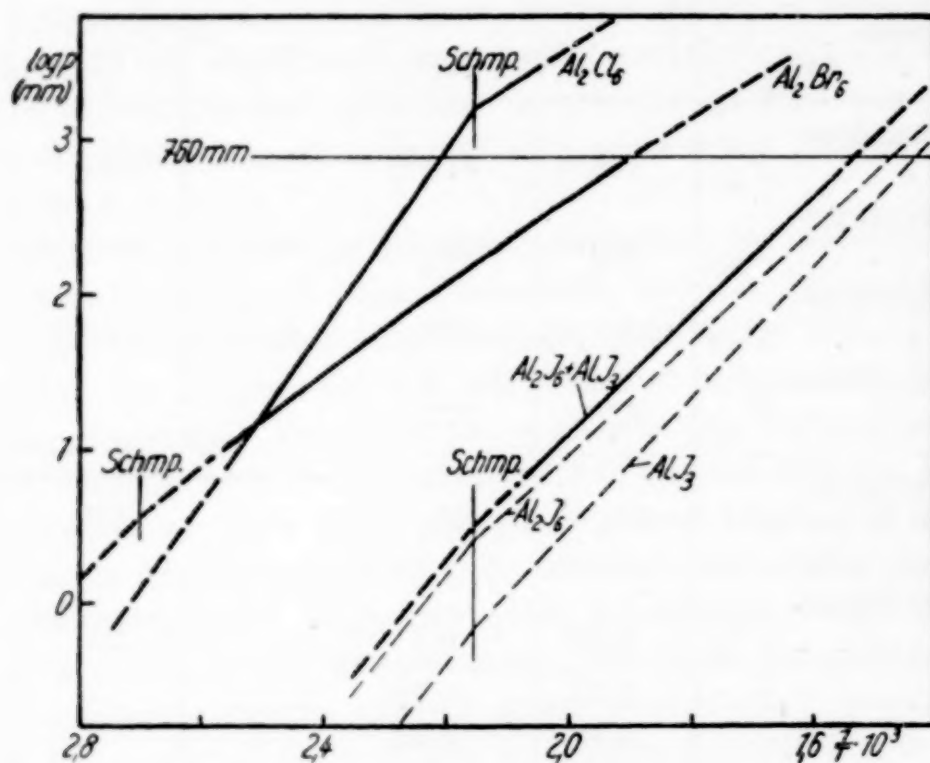


Fig. 9. Dampfdrucke der Al-Halogenide (starke Striche) und „Partialdampfdrucke“ für  $\text{Al}_2\text{J}_6$  und  $\text{AlJ}_3$  (dünne Striche)

ein. Für ein solches ist aber eine große Sublimationswärme<sup>1)</sup> und ein hoher Schmelzpunkt durchaus verständlich; der hohe Betrag für die Schmelzwärme kann, wie bereits früher dargelegt, als Überlagerung der normalen Schmelzwärme durch eine Umwandlungswärme für den Übergang der Ionen- in die Molekülform gedeutet werden. — Das Aluminiumfluorid schließt sich in seinem Verhalten den drei anderen Halogeniden gut an; es steht mit einer Sublimationstemperatur von  $1290^\circ\text{C}$  und einer Sublimationswärme von  $72\text{ kcal}^2)$  den reinen Ionenaggregaten noch bedeutend näher als das Chlorid.

<sup>1)</sup> Immerhin verhält sich das feste Aluminiumchlorid noch nicht wie ein normales Ionengitter, denn sonst müßte sein Dampfdruck wesentlich kleiner sein; mit anderen Worten: im Verhältnis zu seiner großen Sublimationswärme liegt der Sublimationspunkt zu tief, wie man in Tabelle 6 auch an dem großen Wert für  $\sigma/T_{\text{subl}}$  sieht.

<sup>2)</sup> W. OLBRICH, Dissert. Breslau, T. H. 1929.



**V e r d a m p f u n g s e n t r o p i e n :** Besondere Beachtung verdienen die TROUTON'schen Quotienten (= Verdampfungsentropie der Schmelze beim Siedepunkt) und die entsprechenden auf den festen Zustand bezogenen LE CHATELIER-FORCRAND'schen Quotienten (= Sublimationsentropie beim Sublimationspunkt) (vgl. Tabelle 6).

Zur Bildung der TROUTON'schen Quotienten von Aluminiumchlorid verfuhr man derart, daß man nach Fig. 9 den Siedepunkt der Schmelze extrapolierte (in Tabelle 6 geklammert angegeben) und damit die Verdampfungswärme dividierte; hätte man statt dessen, weniger exakt, die Sublimationstemperatur benutzt, so wäre der Troutonquotient nur wenig geändert worden (21 statt 22). Entsprechend extrapolierte man zur Bildung des LE CHATELIER'schen Quotienten für das Bromid und Jodid die Sublimationstemperatur.<sup>1)</sup> Zur Bildung der Quotienten für  $\text{AlJ}_3$  bzw.  $\text{Al}_2\text{J}_6$  erschien es sinngemäß, nicht den beobachteten Siedepunkt des Gleichgewichtsgemisches, sondern jeweils den „Partialsiedepunkt“ entsprechend demjenigen Molekulargewicht zu benutzen, auf das sich die betreffende Verdampfungswärme bezieht.

Das Verhalten dieser Quotienten entspricht dem bisherigen Befund weitgehend. Während die auf die doppelte Molgröße bezogenen TROUTON'schen Quotienten untereinander fast gleich sind, fällt bei den Sublimationsentropien das Chlorid sehr stark heraus; d. h. aber wieder, daß das feste Chlorid eine Sonderstellung einnimmt, während die geschmolzenen Stoffe ein durchaus gleichmäßiges Verhalten zeigen. — Die hohen Troutonquotienten beim Jodid für die Verdampfung zu monomerem  $\text{AlJ}_3$  bzw. zu dem Gleichgewichtsgemisch dürften zwanglos als der Effekt zu deuten sein, den man bei assoziierten Flüssigkeiten antrifft; denn in der Schmelze haben wir wohl vornehmlich Doppelmoleküle anzunehmen, so daß sie gegenüber  $\text{AlJ}_3$ -Dampf bzw. gegen das teilweise dissoziierte Gleichgewichtsgemisch als assoziiert anzusehen ist.

Es ist sehr merkwürdig und bisher unerklärt, daß der Troutonquotient für niedrig siedende<sup>2)</sup>, Molekülaggregate bildende und für hochsiedende, aus Ionen aufgebauten Halogenide fast gleich (22—26) ist; entsprechendes scheint für den LE CHATELIER-FORCRAND'schen Quotienten zu gelten. Angesichts dieser Konstanz bei derart verschiedenen Stoffklassen ist das extreme Herausfallen des Aluminiumchlorids um so auffälliger. Wir möchten vermuten, daß dies Verhalten für die Übergangsglieder zwischen Molekül- und Ionenaggregaten charakteristisch ist und sind zurzeit damit beschäftigt, andere Ver-

<sup>1)</sup> In ähnlicher Weise verfuhr zu dem gleichen Zwecke P. WINTERNITZ, Phys. Ztschr. 15 (1914), 397.

<sup>2)</sup> Abgesehen von den sehr tiefsiedenden Stoffen, bei denen der Troutonquotient durch Quanteneinflüsse erniedrigt wird.

bindungen dieser Art (Be-, Sc-, Zr-Halogenide) daraufhin zu untersuchen.

Man könnte vermuten, daß die Erscheinung des Sublimierens, die ebenfalls den Übergangsgliedern eigen ist<sup>1)</sup>, stets mit einer großen Sublimations- und einer kleinen Verdampfungswärme Hand in Hand ginge, wie wir es beim Aluminiumchlorid fanden. Doch gilt dies, wie eine Betrachtung umfangreicherer Materials zeigt, sicher nicht allgemein. Thermodynamisch ist auch das Vorliegen von relativ großer Sublimations- und kleiner Verdampfungswärme weder eine notwendige noch eine hinreichende Bedingung für eine relativ hohe Lage des Schmelzpunktes.

Wärmeinhalt und Entropie im kondensierten Zustand: In Fig. 10 ist schematisch und extrapoliert das bereits früher mit-

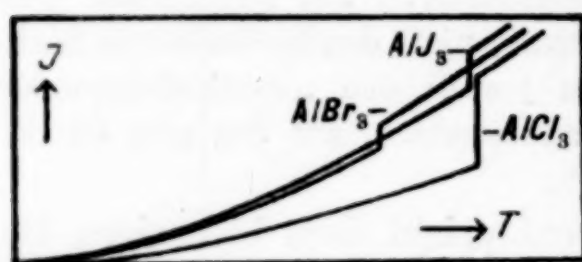


Fig. 10. Wärmeinhalt  $J$  der Al-Halogenide (schematisch)

geteilte Ergebnis für die Wärmeinhalte der drei Halogenide dargestellt. Auch hier zeigt das feste Chlorid seine Ausnahmestellung in dem besonders tiefen Verlauf seiner Kurve; durch die große Schmelzwärme gleicht es sich aber im geschmolzenen Zustand den beiden anderen Halogeniden weitgehend an.

Ein entsprechendes Verhalten war für die Entropien der drei Stoffe im kondensierten Zustand angenommen worden<sup>2)</sup>; diese Vermutung konnte nicht ganz sicher gestellt werden, weil die Messung der spezifischen Wärmen nicht bis zu den tiefsten Temperaturen ausgedehnt werden konnte. Nun haben wir aber nach den obigen Ausführungen allen Grund, für die Entropien im gasförmigen Zustand eine gleichmäßige Abstufung zwischen den drei Verbindungen anzunehmen. Mit den Werten für die Verdampfungs- bzw. Sublimationsentropien der Tabelle 6 ergibt sich dann ebenfalls eine gleichmäßige Abstufung der Entropien der Schmelzen, im festen Zustand aber in der Tat für das Chlorid wegen des großen Le Chatelier-Quotienten eine besonders kleine Entropie.

### Zusammenfassung

1. Eine Quarzapparatur zur Messung der Dampfdichten und verschiedene Apparaturen zur Dampfdruckbestimmung (Isoteniskop, Siedemethode, RUFF'sche Gewichtsmethode, Überführungsverfahren) werden beschrieben. Die ausgearbeiteten Verfahren eignen sich allgemein zu Messungen an besonders luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Stoffen.

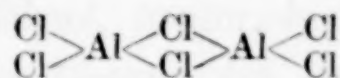
2. Es werden die Dampfdichten von Aluminiumchlorid, -bromid und -jodid bestimmt, erstens im ungesättigten Dampf von einigen Hundert Millimeter Druck bei Temperaturen von etwa 350—600° C,

<sup>1)</sup> Vgl. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **152** (1926), 313.

<sup>2)</sup> W. FISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 341.



zweitens im gesättigten Dampf nach dem HORSTMANN'schen Prinzip. Es treten nur Moleküle von der Größe  $\text{AlHal}_3$  und  $\text{Al}_2\text{Hal}_6$  auf; höhere Polymere lassen sich nicht nachweisen. Die dimeren Gasmoleküle dürften nach dem Schema:



aufgebaut sein.

3. Es werden die Dampfdrucke der drei Halogenide zwischen etwa 10 und 760 mm nach vier verschiedenen Methoden bestimmt und daraus Verdampfungs- und Sublimationswärmen abgeleitet.

4. Die zahlenmäßigen Ergebnisse sind in Tabelle 6 auf S. 37 zusammengestellt. Danach verhalten sich die drei Halogenide in allen drei Aggregatzuständen normal und gleichmäßig mit Ausnahme des kristallisierten Chlorids; dieser Befund steht im Einklang mit den Vorstellungen von BILTZ und VOIGT über die Konstitution der Aluminiumhalogenide; unter diesem Gesichtspunkt werden die einzelnen Ergebnisse im letzten Abschnitt diskutiert.

Wir danken Herrn Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. Dr. techn. E. h. W. BILTZ herzlich für sein förderndes Interesse an dieser Untersuchung und für die Überlassung der Institutsmittel.

**Hannover**, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Januar 1932.

## Aushärtbare Blei-Nickel-Cadmiumlegierungen

Von B. GARRE und A. MÜLLER

Mit 2 Figuren im Text

Ebenso wie bei Blei-Cadmium-Antimonlegierungen<sup>1)</sup> wurden auch bei Blei-Cadmium-Nickellegierungen Aushärtungserscheinungen gefunden.

Nickel und Cadmium wurden dem Blei in Form der zu diesem Zwecke hergestellten Verbindung  $\text{NiCd}_4$  zugesetzt.

Der für die Aushärtung wichtige Teil des Zustandsdiagramms  $\text{Pb-NiCd}_4$  wurde in großen Zügen aufgestellt (Fig. 1).

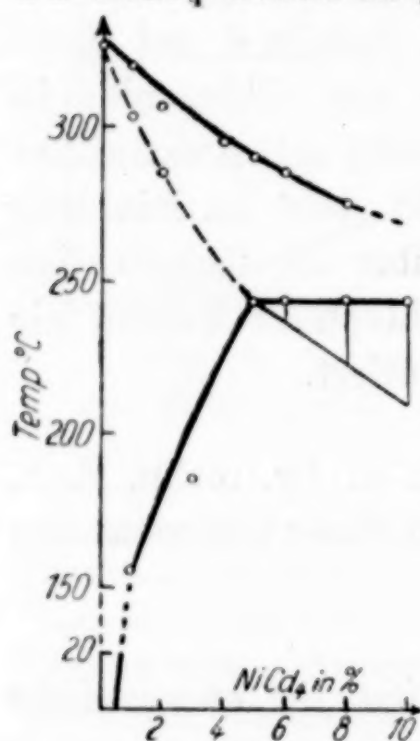


Fig. 1. Bleireicher Teil des Zustandsdiagramms  $\text{Pb-NiCd}_4$

Beginn und Ende der Erstarrung wurde mit Hilfe von Abkühlungskurven festgelegt. Bei etwa 5%  $\text{NiCd}_4$  und 244° C liegt die größte Löslichkeit von  $\text{NiCd}_4$  in Blei. Die

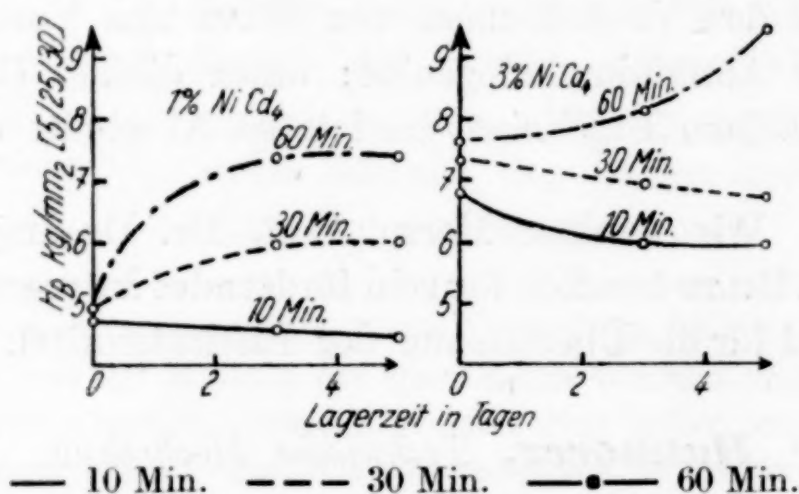


Fig. 2. Aushärtungsversuche an  $\text{Pb-NiCd}_4$ -Legierungen nach verschieden langem Glühen und Abschrecken von 220° C

Entmischung der Mischkristalle mit sinkender Temperatur wurde durch Aushärtungsversuche ermittelt. Bei Zimmertemperatur werden noch etwa 0,5%  $\text{NiCd}_4$  gelöst.

Je nach der Abmessung der Probestücke ist eine bestimmte Glühdauer nötig, um eine merkliche Aushärtung zu erhalten. Die Ergebnisse, die Fig. 2 zeigt, wurden an Probekörpern mit 4·10·40 mm Kantenlänge erhalten (Abschrecktemperatur 220° C).

### Verhalten gegen Schwefelsäure

Gegen konzentrierte Schwefelsäure verhält sich reinstes Blei besser als das mit  $\text{NiCd}_4$  legierte, gegen 10%ige Schwefelsäure dagegen ist das legierte Blei widerstandsfähiger.

<sup>1)</sup> B. GARRE u. A. MÜLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. 198 (1931), 297—309. (Auf Grund neuerer Untersuchungen mit reinsten Ausgangsmaterialien liegen alle in diesem  $\text{Pb-CdSb}$ -Diagramm angegebenen Temperaturen etwa 18° höher.)

**Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule.**

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Januar 1932.



**Beiträge zur Chemie des Germaniums**IX. Mitteilung <sup>1)</sup>**Über die Germanate der Alkali- und Erdalkalimetalle**

Von ROBERT SCHWARZ und FRITZ HEINRICH

Mit 7 Figuren im Text

Vor einiger Zeit haben wir über die Germanate der Alkalimetalle, welche bei der Reaktion zwischen Germaniumdioxyd und Alkalicarbonat aus dem Schmelzfluß entstehen, berichtet.<sup>2)</sup> Diese Untersuchungen waren mit Hilfe der Methode der thermischen Analyse durchgeführt worden. Aus diesem Grunde blieben diejenigen Teile der Schmelzdiagramme, wo mangelhafte Kristallisationsfähigkeit der Schmelzen zutage trat, der genauen Erforschung unzugänglich. Da es erwünscht schien, die lückenhaften Ergebnisse zu ergänzen und zu präzisieren, haben wir nunmehr nach der in der Silicatchemie so bewährten Abschreckungsmethode nach SHEPHERD und RANKIN <sup>3)</sup> eine erneute Bearbeitung der Schmelzdiagramme der Systeme Germaniumdioxyd-Alkalioxyd vorgenommen.

Hierbei zeigte sich die Abschreckmethode für die Natrium- und Kaliumgermanate sehr geeignet und der thermischen Analyse überlegen, sie versagte jedoch bei den Lithiumgermanaten. Diese besitzen nämlich eine so außerordentliche Kristallisationsfähigkeit, daß eine Fixierung des amorph-glasigen Zustandes einer Schmelzprobe bei den praktisch in Frage kommenden Abschreckzeiten unmöglich wird.

Der Erforschung der Schmelzdiagramme der Erdalkaligermanate standen infolge der sehr hochliegenden Temperaturen große experimentelle Schwierigkeiten gegenüber. Wir mußten uns aus diesem Grunde damit begnügen, die Verbindungen in Form der Meta-germanate aus wäßriger Lösung durch Umsetzung entsprechender

<sup>1)</sup> VIII. Mitteilung, Z. anorg. u. allg. Chem. **203** (1931), 188.

<sup>2)</sup> R. SCHWARZ, Ber. **62** (1929), 2477; R. SCHWARZ u. M. LEWINSOHN, Ber. **63** (1930), 783.

<sup>3)</sup> SHEPHERD u. RANKIN, Am. Journ. Science **28** (1909), 293.

Salze mit Natriumgermanat darzustellen und bei ihnen, ebenso wie auch bei den Alkaligermanaten durch Aufstellung von Zustandsdiagrammen die Existenz und Zusammensetzung ihrer Hydrate zu ermitteln.

### I. Die Schmelzdiagramme der Alkaligermanate

Die einzelnen Mischungen wurden durch Zusammenschmelzen von Germaniumdioxid mit reinstem Natrium- bzw. Kaliumcarbonat

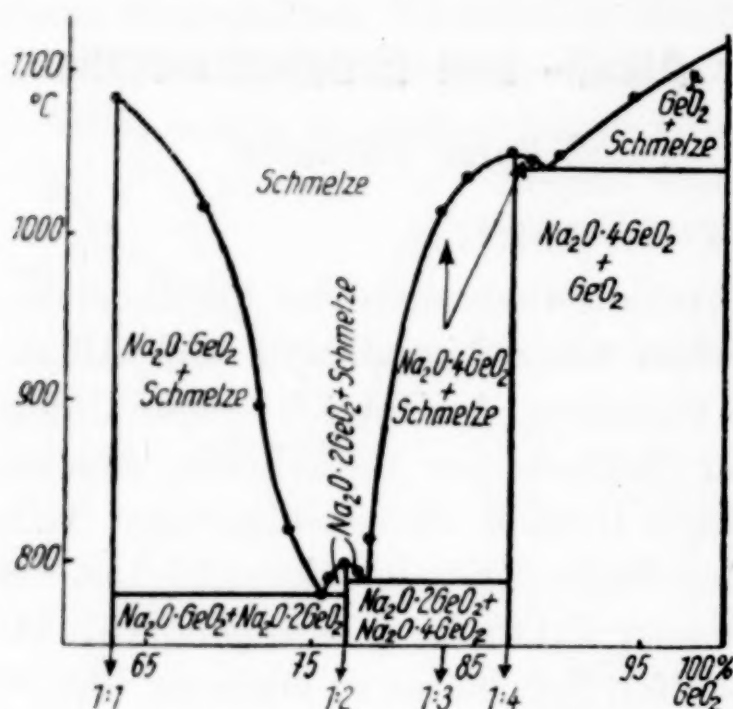


Fig. 1. System  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{GeO}_2$

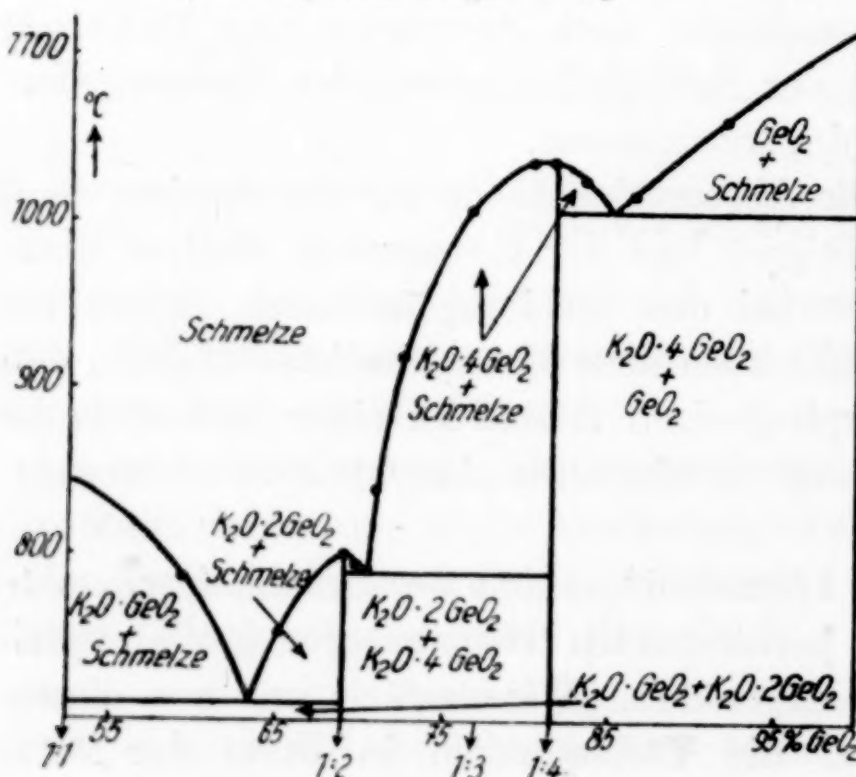


Fig. 2. System  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{GeO}_2$

dargestellt, wobei durch Wägung und optische Untersuchung die vollständige Umsetzung kontrolliert wurde. Die Schmelzen entglasten im allgemeinen leicht, spätestens nach etwa 2 Stunden bei einer wenig unterhalb des betreffenden Eutektikums liegenden Temperatur. Die Exposition der kristallinen, in Platinfolie eingewickelten Proben geschah während bestimmter Zeiten (30—120 Mi-

nuten) in einem Silitstabofen in einer durch ein gasdichtes Schutzrohr neutral gehaltenen Atmosphäre und bei einer auf  $\pm 1^\circ$  konstant gehaltenen Temperatur. Bezugssubstanzen für die Eichung des Thermoelements waren Natriummetasilicat, Natriumchlorid und Kaliumsulfat. Abgeschreckt wurden die Proben in Tetrachlorkohlenstoff.

Wir verzichten aus Gründen der Raumersparnis auf die Wiedergabe der einzelnen Daten und geben lediglich eine graphische Darstellung in Form von Diagrammen (Fig. 1 und 2).



Interessant ist vor allem, daß im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  außer den beiden schon früher festgestellten Verbindungen noch die Existenz eines Tetragermanates  $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  offenbar wird. Somit stimmt dieses Diagramm jetzt vollständig betreffs der Zahl der Verbindungen mit dem der Kaliumgermanate überein. Bemerkenswert ist, daß in dem entsprechenden Silicatsystem  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  ein analoges Tetrasilicat bisher nicht gefunden wurde, wohingegen die kürzlich erfolgte erneute Bearbeitung der Kaliumsilicate durch F. C. KRACEK, N. L. BOWEN und G. W. MOREY<sup>1)</sup> die Existenz eines dem Kaliumtetragermanat entsprechenden Tetrasilicates erwiesen hat. Die charakteristischen Punkte der beiden Diagramme geben wir nachstehend in tabellarischer Übersicht wieder:

Tabelle 1

System . . . . .	$\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$		$\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$	
Zusammensetzung	% $\text{GeO}_2$	Schmelzpunkt in ° C	% $\text{GeO}_2$	Schmelzpunkt in ° C
Metagermanat . .	—	1083	—	842
Eutektikum I . .	75,8	778	63,6	710
Digermanat . . .	—	799	—	797
Eutektikum II . .	78,5	789	70,4	789
Tetragermanat . .	—	1052	—	1038
Eutektikum III . .	89,2	1042	85,1	1006

## 2. Die Hydrate der Alkaligermanate

Zum Nachweis der Hydrate bedienten wir uns vorzugsweise der isothermen Entwässerung, und zwar unter Verwendung der GUSTAVER'schen Methode, die isobare Entwässerung wurde nur in den Fällen, wo das Ausgangsprodukt einen sehr geringen Dampfdruck besaß, angewendet.

**Lithiummetagermanat:** Diese Verbindung wurde nach den Angaben von W. PUGH<sup>2)</sup> durch Zusammengeben konzentrierter wäßriger Lösungen von Natriummetagermanat mit Lithiumchlorid und längeres Erhitzen in kohlesäurefreier Atmosphäre dargestellt. Dem kristallinen Salz soll nach W. PUGH die Zusammensetzung  $\text{Li}_2\text{GeO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$  zukommen. Der in Fig. 3 wiedergegebene isobare Abbau zeigt, daß ein solches Hydrat nicht existiert. Die Verbindung dürfte wasserfrei ausfallen, ihr Wassergehalt ist auf ziemlich fest gehaltenes Absorptionswasser zurückzuführen. Dies wird durch die Tatsache

<sup>1)</sup> F. C. KRACEK, N. L. BOWEN u. G. W. MOREY, J. phys. Chem. 33 (1929), 1857.

<sup>2)</sup> W. PUGH, Journ. chem. Soc. 1926, 2829.

bekräftigt, daß die Verbindung auch nach dem Entwässern gleichmäßig kristallin bleibt.

**Natriummetagermanat:** Aus dem Schmelzfluß erhaltenes Metagermanat wurde in 10%iger Natronlauge gelöst. Beim Eindunsten der Lösung über konzentrierter Schwefelsäure schieden sich Kristalle ab, die mit eiskaltem Wasser und Alkohol gewaschen wurden.

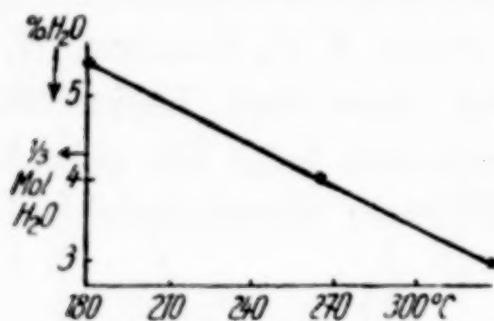


Fig. 3. Isobarer Abbau von  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  bei 8 mm

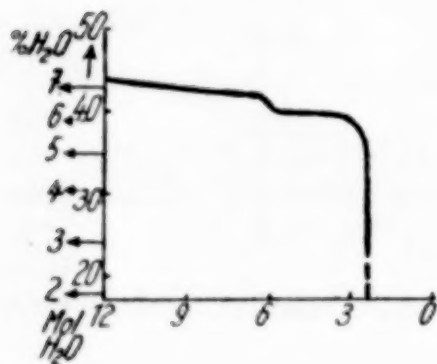


Fig. 4. Isothermer Abbau von  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$  bei  $30^\circ \text{C}$

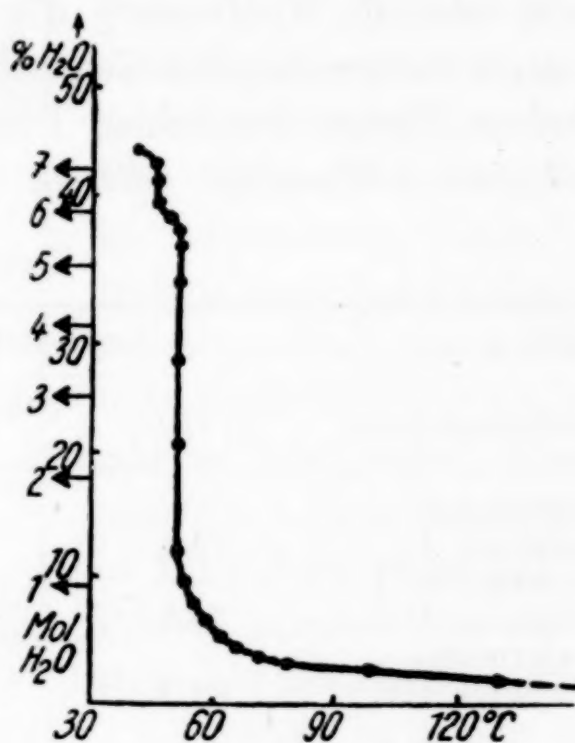


Fig. 5. Isobarer Abbau von  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$  bei 8 mm

Es wurde sowohl ein isothermer Abbau bei  $30^\circ$  als auch ein isobarer Abbau bei 8 mm durchgeführt. An den in Fig. 4 und 5 wiedergegebenen Abbaukurven erkennt man die Existenz zweier Hydrate, eines Heptahydrats  $\text{Na}_2\text{GeO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und eines Hexahydrats  $\text{Na}_2\text{GeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Das zuerst von W. PUGH<sup>1)</sup> beschriebene Heptahydrat ist damit sichergestellt. Sowohl bei dem isotherm als auch bei dem isobar entwässerten Produkt wurde das Kristallgitter durch den Austritt des Wassers zerstört, das wasserfreie Produkt war vollkommen amorph.

**Kaliummetagermanat:** Dieses aus dem Schmelzfluß als gut-kristallines Produkt zu erhaltende Salz läßt sich aus wäßriger Lösung auf keine Weise — wie auch schon W. PUGH<sup>1)</sup> festgestellt hat — zur Kristallisation bringen.

<sup>1)</sup> W. PUGH, l. c.



### 3. Die Hydrate der Erdalkaligermanate

Die Darstellung dieser Salze geschieht in der Weise, daß man Natriumgermanatlösung, der zwecks Rückdrängung der Hydrolyse etwas Natronlauge zugesetzt ist, mit einem geringen Überschuß der betreffenden Erdalkalichloridlösung versetzt. Es fallen zunächst schleimige amorphe Niederschläge aus. Kocht man in kohlensäurefreier Atmosphäre am Rückflußkühler, so erhält man beim Bariumsalz sehr bald, beim Strontiumsalz nach 24 Stunden kristalline Verbindungen, wogegen bei Calcium und Magnesium selbst nach sieben-tägiger Behandlung der gallertige Zustand nicht überwunden wird. In dieser Hinsicht können wir die Angaben von J. H. MÜLLER und CH. E. GULEZIAN<sup>1)</sup> über die beiden letztgenannten Stoffe nur bestätigen.

Da das Strontiummetagermanat in reiner kristallisierter Form bisher nicht beschrieben worden ist, geben wir hier eine Analyse der nach der oben genannten Methode erhaltenen Verbindung wieder:

SrGeO <sub>3</sub>	Ber.	GeO <sub>2</sub> 50,20%	SrO 49,80%
	Gef.	„ 50,65%	„ 49,50%

Für die Untersuchung auf Hydrate bleiben also nur die beiden kristallinen Verbindungen SrGeO<sub>3</sub> und BaGeO<sub>3</sub> übrig.

Ersteres enthält im ursprünglichen Zustand nur wenig mehr als ein Mol Wasser und zeigt erst bei einer Temperatur von 265° eine Tension von 8 mm. Die bei dieser Temperatur durchge-

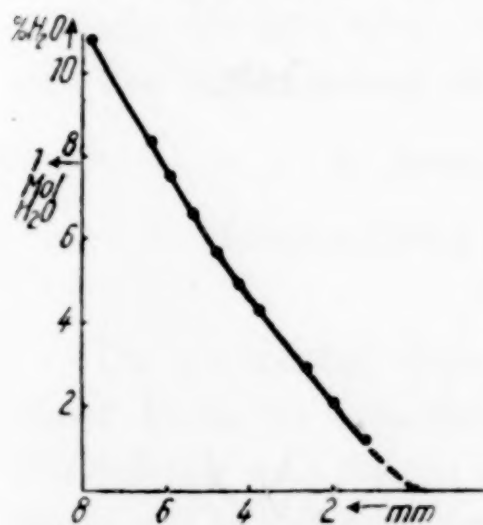


Fig. 6. Isothermer Abbau von SrGeO<sub>3</sub> bei 265° C

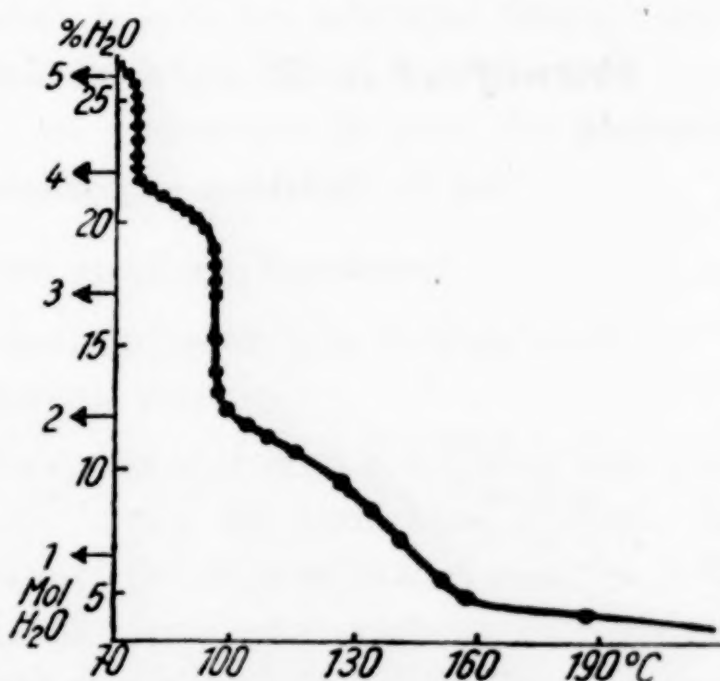


Fig. 7. Isobarer Abbau von BaGeO<sub>3</sub> bei 8 mm

föhrte isotherme Entwässerung (Fig. 6) zeigt, daß kein Hydrat vorliegt. Das entwässerte Produkt ist noch vollkommen kristallin.

<sup>1)</sup> J. H. MÜLLER u. CH. E. GULEZIAN, Journ. Amer. Soc. 51 (1929), 2029.

Entsprechend den früher von R. SCHWARZ und H. GIESE<sup>1)</sup> gemachten Angaben entsteht bei der Umsetzung von Natriumgermanat und Bariumchlorid das Pentahydrat  $\text{BaGeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Der isobare Abbau (Fig. 7) beweist die Existenz dieser Verbindung und zeigt weiterhin ein Tetrahydrat  $\text{BaGeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Das von W. PUGH (l. c.) angegebene Trihydrat kann nicht bestätigt werden. Ange deutet erscheint noch ein unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht mehr stabiles Dihydrat.

#### Zusammenfassung

1. Die Aufnahme der Schmelzdiagramme der Systeme  $\text{Na}_2\text{GeO}_3\text{--GeO}_2$  und  $\text{K}_2\text{GeO}_3\text{--GeO}_2$  ergibt die Existenz folgender Verbindungen:  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$  (1083°),  $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$  (799°),  $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  (1052°),  $\text{K}_2\text{GeO}_3$  (842°),  $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$  (797°),  $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  (1038°). (Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Schmelzpunkte.)

2. Lithiummetagermanat bildet keine Hydrate, Natriummetagermanat ein Hepta- und ein Hexahydrat.

3. Von den Erdalkaligermanaten sind in wäßriger Lösung in kristalliner Form nur die Strontium- und Bariumverbindung zu erhalten.  $\text{SrGeO}_3$  bildet kein Hydrat, die Bariumverbindung ein  $\text{BaGeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und ein  $\text{BaGeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1)</sup> R. SCHWARZ u. H. GIESE, Ber. 62 (1929), 2482.

**Frankfurt a. M.,** Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Januar 1932.



## Über die selenigsauren Salze des Natriums und des Kaliums

Von J. JANITZKI

Mit 8 Figuren im Text

Die heute bekannten Salze der selenigen Säure sind zum größten Teil bereits von BERZELIUS, dem Entdecker des Elements Selen zum ersten Male dargestellt worden. In der folgenden Zeit sind sie aber Gegenstand nur weniger Untersuchungen geworden, die meist nicht über den Rahmen der BERZELIUS'schen Arbeiten hinausgehende, zum Teil einander widersprechende Tatsachen ergaben, welche nicht dazu geeignet sind, etwaige Analogien zwischen selenigsauren und schwefligsauren Salzen aufzustellen.

Nachdem vor einigen Jahren durch F. FOERSTER, A. BROSCHE und CHR. NORBERG-SCHULZ<sup>1)</sup> die Unklarheiten und Widersprüche der Literatur über die schwefligsauren Alkalisalze durch eine systematische Untersuchung der Gleichgewichte dieser Salze mit ihren wäßrigen Lösungen behoben wurden, erschien es nun erwünscht, Studien ähnlicher Art an den entsprechenden Salzen der selenigen Säure durchzuführen. Die vorliegende Arbeit gibt einen Bericht über die Untersuchung der neutralen, sauren und übersauren Selenite des Natriums und des Kaliums.

### A. Präparative und analytische Vorarbeiten

#### 1. Herstellung von reiner seleniger Säure und von deren Salzen

Da es zunächst darauf ankam, die einzelnen Selenite in möglichst reiner Form zu erhalten, wurde hierzu die einfachste Methode der Darstellung von Salzen überhaupt: die Neutralisation reiner freier Säure mit möglichst reinen Alkalihydrat- oder -carbonatlösungen angewandt. Als erste Aufgabe ergab sich hiermit die Herstellung größerer Mengen reiner seleniger Säure.

Als Ausgangsmaterial diente das von der I. G. Farbenindustrie A.-G. gelieferte „Reinselen“, das neben etwa 98% Se etwas Schwefel und Tellur sowie

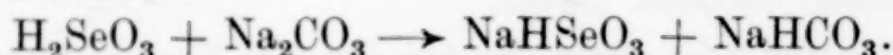
<sup>1)</sup> F. FOERSTER, A. BROSCHE u. CHR. NORBERG-SCHULZ, Z. phys. Chem. 110 (1924), 435.

Spuren von Eisen und Kupfer enthielt. Dieses wurde mit Salpetersäure oxydiert, und die erhaltene Lösung zunächst auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde zerrieben und in Wasser aufgenommen, sodann vom schwerlöslichen  $\text{TeO}_2$  abfiltriert. Die so erhaltene Lösung war stets orangerot gefärbt. Die Ursache dieser Färbung konnte nicht festgestellt werden, es zeigte sich aber, daß diese sich durch Behandeln der konzentrierten Lösung in der Wärme mit Tierkohle völlig beseitigen läßt. Nach Abkühlen der genügend eingeeengten Lösung scheidet sich die selenige Säure als  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  in schönen durchsichtigen farblosen Kristallen ab und kann durch nochmaliges Umkristallisieren in sehr hohem Reinheitsgrade gewonnen werden.

Im Anfang wurde die vom  $\text{TeO}_2$  befreite Lösung wiederum zur Trockne eingedampft, und der Rückstand der Sublimation unterworfen. Hierzu wurde die „rohe Säure“ in Portionen von 30–40 g auf einem Porzellanschiffchen in ein Verbrennungsrohr von etwa 25 mm Weite gebracht, das sich über einem offenen Reihenbrenner befand. Da das  $\text{SeO}_2$  bei höheren Temperaturen leicht in Selen und Sauerstoff zerfällt, wurde die Sublimation in einer mit  $\text{NO}_2$  beladenen Atmosphäre vorgenommen. Der Sublimationsdruck von  $\text{SeO}_2$  erreicht den Atmosphärendruck bei etwa  $315^\circ$ <sup>1)</sup>, und es wurde daher in der Nähe dieser Temperatur gearbeitet.

Im Laufe der Arbeit konnte dann noch eine Tatsache aufgefunden werden, welche die Reindarstellung der freien Säure bequem zu umgehen erlaubte. Wie darauf noch ausführlicher zurückzukommen sein wird, besitzen die bereits seit BERZELIUS bekannten Tetraselenite  $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$  und  $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$  ein ganz ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen und eine mit der Temperatur sehr stark ansteigende Löslichkeit. Diese Salze lassen sich infolge der genannten Eigenschaften durch Umkristallisieren leicht in außerordentlich hohem Reinheitsgrade gewinnen und können durch einfache Neutralisation mit Alkalilauge oder -carbonat in die neutralen und sauren Selenite übergeführt werden.

Zur Darstellung der einzelnen Salze wurde in der Regel eine genau bekannte Menge  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  oder  $\text{SeO}_2$  oder des entsprechenden Tetraselenits in Wasser gelöst und mit berechneter Menge Alkalihydrat oder -carbonatlösung versetzt. Hierbei ist von Wichtigkeit, daß man bei der Herstellung der normalen Selenite, sowohl  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  als  $\text{K}_2\text{SeO}_3$  niemals reine Produkte erhält, wenn man Alkalicarbonat oder carbonathaltige Lauge verwendet. Bringt man z. B. 1 Mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit 1 Mol  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  zusammen, so reagieren sie zunächst unter Bildung von Biselenit und Bicarbonat:



Erhitzt man die Lösung, so wird zwar nach



<sup>1)</sup> JUL. MEYER u. J. JANNEK, Z. anorg. Chem. 83 (1913), 62.



Kohlendioxyd entwickelt, die Reaktion führt aber praktisch nur zu einem Gleichgewicht, und das beim Eindampfen sich abscheidende Salz enthält stets einige Prozente Carbonat, zu dessen quantitativer Überführung in Selenit man einen Überschuß seleniger Säure anwenden muß, wodurch man aber wieder ein durch Biselenit verunreinigtes Produkt erhält.

Die Selenite sind bekanntlich äußerst empfindlich gegenüber Reduktionsmitteln, und ihre Lösungen müssen deshalb möglichst vor Staub geschützt werden. Aus diesem Grunde und auch um Krustenbildung zu vermeiden wurde das Eindampfen derselben meist in geschlossener Apparatur im Vakuum unter Durchleiten staubfreier Luft durch eine Siedecapillare vorgenommen. Zur Kristallisation der Kristallwasser enthaltenden, bei höherer Temperatur unbeständigen Salze wurden konzentrierte Lösungen bei Zimmertemperatur über Trockenmitteln im evakuierten Exsikkator eingedunstet. Die abgesaugten Kristalle wurden zwischen porösen Tonplatten im Exsikkator getrocknet, und zwar ohne Trockenmittel, wenn das betreffende Salz Kristallwasser enthielt. Gelegentlich war es notwendig, das Absaugen unter- oder oberhalb der Zimmertemperatur vorzunehmen, wozu dann die zu diesem Zwecke von F. FOERSTER, A. BROSCHE und CHR. NORBERG-SCHULZ beschriebene Einrichtung<sup>1)</sup> wertvolle Dienste leistete.

## 2. Die benutzten Analysenmethoden

Zur Kennzeichnung der dargestellten Salze mußten diese auf ihren Gehalt an Selen und Alkali, die kristallwasserhaltigen auch auf den von Wasser analysiert werden. Der Gehalt an Selen wurde im Anfang durch Reduktion mittels  $\text{SO}_2$  und Wägen des ausgefallenen Elements bestimmt. Das Filtrat hiervon wurde eingedampft, und darin das Alkali als Sulfat ermittelt. Die Wasserbestimmung erfolgte durch Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure oder Ätznatron, zuweilen im Trockenschrank bei  $105^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz.

Zur Überwachung der Gleichgewichtseinstellung bei den Löslichkeitsbestimmungen wurde die jodometrische Titration der selenigen Säure nach NORRIS und FAY<sup>2)</sup> angewandt, die es erlaubte die jeweilige Konzentration der Lösung in sehr kurzer Zeit mit großer Genauigkeit zu ermitteln.

## 3. Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen

Zur Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen diente eine weites Reagenzglas von etwa 4 cm Durchmesser, dessen oberes Ende bis zu

<sup>1)</sup> F. FOERSTER, A. BROSCHE u. CHR. NORBERG-SCHULZ, Z. phys. Chem. 110 (1924), 439.

<sup>2)</sup> NORRIS u. FAY, Amer. Chem. Journ. 18 (1895), 705; 23 (1900), 119; I. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse II, 2. Aufl., Berlin, Jul. Springer 1931.

einer Länge von etwa 12 cm abgesprengt war. Dieses wurde durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen dicht verschlossen. Durch

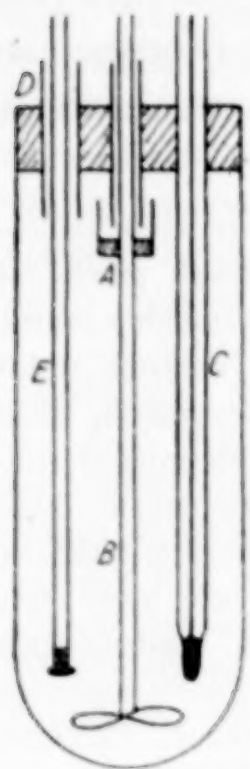


Fig. 1

die mittlere Bohrung desselben ging ein mit einem Ölfänger (A) versehener Flügelrührer (B), die eine der Seitenbohrungen führte ein mit einem Normalthermometer von der physikalisch-technischen Reichsanstalt verglichenes Thermometer (C), die andere ein etwa 6 mm weites Rohr (D), das zur Entnahme von Proben diente.

Zur Durchführung einer Löslichkeitsbestimmung wurde das zu untersuchende Salz in ausreichender Menge in das Gefäß gebracht, mit etwas Wasser übergossen, das Gefäß geschlossen, in den Thermostaten eingehängt, und der Rührer in Bewegung gesetzt.

Als Thermostaten dienten mit selbsttätig regulierbarer Gasflamme geheizte mit Asbestpappe umwickelte Emailletöpfe, welche für Temperaturen bis  $60^{\circ}$  mit Wasser, von  $60$ – $110^{\circ}$  mit Paraffinöl gefüllt waren. Temperaturen von  $0$ – $20^{\circ}$  wurden durch Durchfließenlassen von Leitungswasser und Einwerfen von Eisstücken von Hand reguliert. Für Temperaturen unterhalb des Eispunktes wurde ein weites Dewargefäß benutzt, mit dessen Hilfe bei Anwendung verschiedener Salz-Eis-Kältegemische Temperaturen bis  $-20^{\circ}$  über viele Stunden hindurch auf  $0,2^{\circ}$  konstant gehalten werden konnten. Die Thermostaten erlaubten es, Temperaturen von  $0$ – $60^{\circ}$  auf  $0,1^{\circ}$  und die von  $60$ – $110^{\circ}$  auf  $0,3^{\circ}$  konstant zu halten.

Die Einstellung des Sättigungsgleichgewichts wurde durch regelmäßige Entnahme von Proben der Lösung und deren Analyse verfolgt. Zu diesem Zwecke wurden mit Filtrierpapier verstopfte vorher auf die Temperatur des Thermostaten gebrachte Proberöhrchen (E) durch das Rohr (D) in die Lösung eingeführt, und eine Probe derselben eingesaugt. War eine genügende Menge der Lösung ins Proberohr eingedrungen, wurde es herausgenommen, einseitig verschlossen, das Filtrierpapier vorsichtig mit einer Pinzette entfernt, die Lösung schnell aus dem Rohr (E) in eine gewogene Probekugel (F) übergesaugt, und diese abgeschmolzen. Vorzeitiges Auskristallisieren im Rohr (E) ist infolge Kristallisationsträgheit fast nie eingetreten. Nach erfolgter Wägung wurde die Kugel unter Wasser zertrümmert und auf den



Gehalt an  $\text{SeO}_2$  nach NORRIS und FAY<sup>1)</sup> titriert, was zur Ermittlung des Salzgehaltes der Lösung genügte.

### B. Darstellung und Löslichkeit der einzelnen Salze

#### Das normale Natriumselenit

Das wasserfreie normale Natriumselenit ist seit BERZELIUS bekannt.<sup>2)</sup> Später fand NILSON<sup>3)</sup>, daß das Natriumselenit mit 5 Mol Wasser kristallisiert, wenn man eine Lösung desselben bei Zimmertemperatur bis zur Sirupkonsistenz eindunsten läßt.

Zur Darstellung des Salzes wurde eine genau bekannte Menge carbonatfreier Natronlauge mit der nach dem Verhältnis  $2\text{NaOH}:1\text{H}_2\text{SeO}_3$  berechneten Menge seleniger Säure versetzt, und die so erhaltene Lösung auf folgende zwei Arten auf kristallisiertes Salz verarbeitet.

Um wasserfreies Salz zu erhalten, wurde sie im Vakuum der Wasserstrahlpumpe unter Durchleiten eines Luftstroms durch eine Siedecapillare weitgehend eingedampft. Dieses ergab sich daher als notwendig, weil das  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  beim Abkühlen einer nur bis zur beginnenden Kristallisation eingedampften Lösung nicht kristallisiert, sondern, im Gegenteil, die in der Hitze abgeschiedenen Kristalle sich lösen. Das wasserfreie  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  wurde als weißes sandiges Pulver erhalten, dessen Analyse folgende Werte ergab:

	Gefunden		Berechnet für $\text{Na}_2\text{SeO}_3$
$\text{SeO}_2$	64,10%	64,13%	64,20%
$\text{Na}_2\text{O}$	35,72%	35,83%	35,80%

Zur Herstellung des Hydrats  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wurde eine konzentrierte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Chlorcalcium eingedunstet. Das Pentahydrat bildet leicht übersättigte Lösungen; das aus solchen beim Reiben der Gefäßwand mit einem Glasstabe oder beim Impfen spontan ausfallende Salz bildet mikroskopisch kleine, sich zu Büscheln vereinigende Nadeln; wird eine gesättigte Lösung mit diesen geimpft und weiter eindunsten gelassen, so erhält man bis 3 mm große durchsichtige schief abgeschnittene vierseitige Prismen. Die abgesaugten Kristalle wurden zwischen Tontellern in einem kein Trockenmittel enthaltenden Exsikkator getrocknet; ihre Analyse ergab:

<sup>1)</sup> I. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse, I. c.

<sup>2)</sup> GMELIN-KRAUT, Handb. der anorg. Chem., 8. Aufl., Bd. 21, S. 638.

<sup>3)</sup> NILSON, Researches on the Salts of the Selenious Acid, Upsala 1875, S. 28.

	Gefunden		Berechnet für $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$\text{SeO}_2$	42,16%	42,11%	42,24%
$\text{H}_2\text{O}$	34,03%	34,11%	34,19%

Das wasserfreie  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  ist an der Luft völlig beständig und ist nicht zerfließlich. Das  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  verwittert in trockener Luft etwas und überzieht sich an der Oberfläche mit dem wasserfreien Salz. Läßt man eine annähernd gesättigte  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ -Lösung gefrieren und das kryohydratische Gemisch vorsichtig, ohne daß die Temperatur  $-10^\circ$  überschreitet, wieder auftauen, so erhält man eine Aufschwemmung nadeliger Kristalle, die anderes Aussehen und eine geringere Löslichkeit als das Pentahydrat besitzen. Läßt man eine so erhaltene Aufschwemmung über Nacht in einem Eis-Kochsalzkältegemisch stehen, so wachsen die kleinen Kriställchen zu schönen bis 3 mm langen durchsichtigen Nadeln. Die Kristalle wurden bei einer Temperatur von etwa  $-15^\circ$  abgesaugt und bei derselben Temperatur zwischen porösen Tonplatten in einem Exsikkator ohne Trockenmittel getrocknet. Zur Analyse wurden Proben des Salzes bei etwa  $-10^\circ$  in vorher gewogene Wägegläschen getan, sofort verschlossen und wieder gewogen. Die Bestimmungen von  $\text{SeO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ergaben:

	Gefunden			Berechnet für $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Berechnet für $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
$\text{SeO}_2$	33,92%	33,82%	33,83%	35,06%	33,18%
$\text{H}_2\text{O}$	46,95%	47,01%	47,05%	45,40%	48,33%
empir. Zus.	8,53 $\text{H}_2\text{O}$	8,55 $\text{H}_2\text{O}$	8,56 $\text{H}_2\text{O}$	8,00 $\text{H}_2\text{O}$	9,00 $\text{H}_2\text{O}$

Nach diesen Werten enthielt das Salz auf ein  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  etwa  $8,5\text{H}_2\text{O}$ . Da nun ein vollständiges Trocknen = quantitative Befreiung der Kristalle von der anhaftenden Mutterlauge unter oben beschriebenen Umständen (tiefe Temperatur usw.) nicht möglich ist, ist als sehr wahrscheinlich anzunehmen, daß im auf obige Weise erhaltenen Salz ein 8 Mol Kristallwasser enthaltendes Natriumselenit  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  vorlag.

Es war selbst bei tagelangem Rühren bei  $-15^\circ$  bis  $-20^\circ$  nicht gelungen, aus einer Pentahydrat als Bodenkörper enthaltenden Lösung das Oktahydrat zur Kristallisation zu bringen. Es fällt dagegen beim Impfen mit Kristallen, die durch Gefrieren- und Auftauenlassen gewonnen waren, sofort aus.

Über die Löslichkeit von Natriumselenit liegen bisher keinerlei Angaben vor, es mußten daher Bestimmungen derselben über die



ganzen Existenzgebiete der drei dargestellten Salze hindurch vorgenommen werden.

Tabelle 1  
Löslichkeit des normalen Natriumselenits

Rührzeit	Temperatur in °C	g $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ in 100 g Lösung	Mol $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ in 1000 g $\text{H}_2\text{O}$	Bodenkörper
150 Min.	— 20,0	38,81	3,66	$\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
150 „	— 15,0	40,00	3,85	„
105 „	— 11,2	41,20	4,05	„
16 Std.	— 10,0	41,58	4,11	„
180 Min.	— 8,0	42,90	4,34	„
165 „	— 20,6	41,88	4,16	$\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
150 „	— 15,0	42,11	4,20	„
150 „	— 10,4	42,15	4,21	„
15 Std.	— 10,5	42,13	4,20	„
240 Min.	— 7,2	42,65	4,29	„
14 Std.	— 6,8	42,40	4,25	„
150 Min.	— 0,5	43,09	4,37	„
360 „	+ 16,3	45,48	4,82	„
240 „	+ 19,5	46,12	4,94	„
240 „	+ 23,2	46,73	5,06	„
300 „	+ 26,4	47,28	5,18	„
120 „	+ 30,4	48,27	5,39	„
12 Std.	+ 34,7	49,40	5,66	„
120 Min.	+ 40,5	50,90	5,99	„
270 „	+ 37,4	49,79	5,72	$\text{Na}_2\text{SeO}_3$
90 „	+ 40,4	49,18	5,59	„
15 Std.	+ 46,8	48,76	5,49	„
240 Min.	+ 50,0	48,85*)	5,51*)	„
480 „	+ 52,3	48,66*)	5,47*)	„
240 „	+ 54,4	48,14	5,36	„
240 „	+ 59,4	48,54*)	5,45*)	„
19 Std.	+ 67,6	47,15	5,15	„
240 Min.	+ 78,5	46,67	5,05	„
300 „	+ 89,1	45,93	4,90	„
180 „	+ 103,3	45,30	4,78	„

Die graphische Darstellung der Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur (Fig. 2) zeigt, daß die meisten der gefundenen Werte sich in die entsprechenden Kurven fügen. Die mit \*) bezeichneten Werte sind infolge ungenügender Versuchsdauer zu hoch und finden ihren Ursprung darin, daß sie nach Steigerungen der Versuchstemperatur ermittelt worden sind, wobei, wie besondere Versuche zeigten, die Einstellung des Sättigungsgleichgewichts beim wasserfreien  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  wesentlich längere Zeit als nach einer Temperatursenkung erfordert.

Die Löslichkeitskurve des wasserfreien Salzes schneidet sich mit der des Pentahydrats bei etwa 36° im Umwandlungspunkt, d. h. bei der Temperatur, bei welcher sich Hydrat und Anhydrid in Berührung mit der wäßrigen Lösung des Salzes im Gleichgewicht befinden. Der Umwandlungspunkt kann etwas genauer durch direkte Bestimmung

des „Schmelzpunktes“ des kristallwasserhaltigen Salzes ermittelt werden, indem man die Änderung der Temperatur mit der Zeit beim „Schmelzen“ oder noch besser beim „Erstarren“ (= Aufnahme von Kristallwasser durch wasserfreies Salz) verfolgt und die Zeittemperatur-

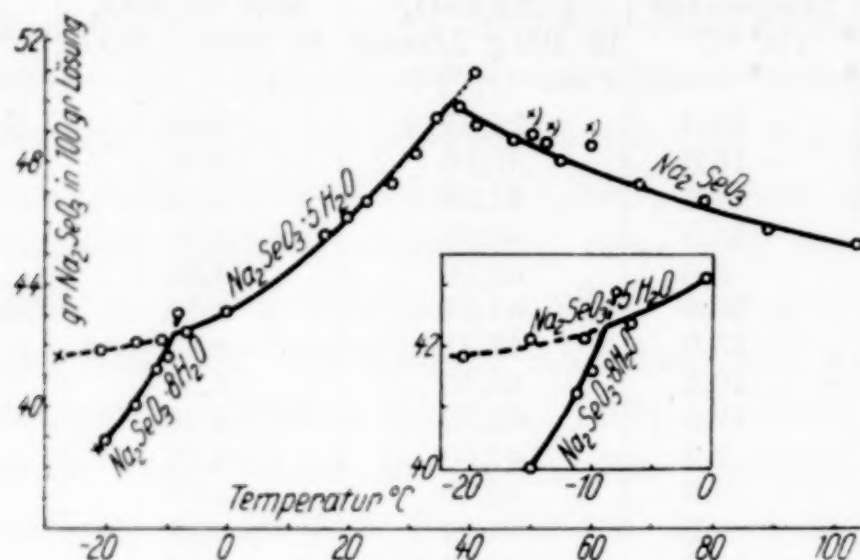


Fig. 2. Löslichkeit von  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$

kurve dieser Vorgänge konstruiert. Solche Versuche ergaben für den obigen Umwandlungspunkt  $35,9 \pm 0,1^\circ$ .

Erwärmt man eine über dem Pentahydrat als Bodenkörper befindliche gesättigte Lösung etwas über den Umwandlungspunkt hinaus, so fällt nur dann sofort wasserfreies Salz aus, wenn die Lösung mit demselben geimpft wird. Anderenfalls erhält man eine übersättigte Lösung, die selbst beim Rühren längere Zeit beständig ist. Es ist auf diese Weise gelungen, die Löslichkeitskurve des Pentahydrats bis zu  $40,5^\circ$  ins metastabile Gebiet hinein zu verfolgen.

Ähnlich verhält es sich, wenn man eine mit dem wasserfreien Salz gesättigte Lösung unter die Umwandlungstemperatur abkühlt und sie nicht mit dem Pentahydrat impft. Die Bestimmung der Löslichkeit gelang aber in diesem für das wasserfreie  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  metastabilen Gebiet nicht, da beim Rühren stets nach kurzer Zeit Pentahydrat ausfiel.

Die Löslichkeitskurve des Pentahydrats schneidet sich mit der des Oktahydrats bei etwa  $-8,7^\circ$ . Da die Darstellung größerer Mengen des höheren Hydrats außerordentlich schwierig ist, und der Übergangspunkt in einem für eine direkte Messung sehr ungünstigen Temperaturgebiet liegt, mußte auf eine solche verzichtet werden. Der aus dem Verlauf der Löslichkeitskurven gewonnene Wert wäre hiermit als  $-8,7 \pm 0,3^\circ$  anzugeben. Das  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ist weit unterhalb des Übergangspunktes nach dem  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  in Berührung mit seiner wäßrigen Lösung metastabil existenzfähig. Wie Fig. 2 zeigt, konnte



seine Löslichkeitskurve ohne Schwierigkeiten bis zu dem bei  $-28,1 \pm 0,1^\circ$  liegenden kryohydratischen Punkt verfolgt werden. Die Extrapolation aus der Löslichkeitskurve ergibt für diese Temperatur die Zusammensetzung von 41,6 g  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  in 100 g Lösung. Das Oktahydrat gibt oberhalb des Umwandlungspunktes nach dem  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  die 3 Mol Kristallwasser verhältnismäßig leicht ab; für seine Löslichkeit im metastabilen Gebiet konnte nur der Wert 42,9% bei  $-8,0^\circ$ , d. h. kaum einen Grad oberhalb der Umwandlungstemperatur ermittelt werden.

Der kryohydratische Punkt des stabilen Systems  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ /gesättigte Lösung, d. h. des Systems mit dem Oktahydrat als Bodenkörper liegt bei  $-20,5^\circ$  und einer Zusammensetzung von 38,8 g  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  in 100 g Lösung.

Die Bestimmung der kryohydratischen Temperaturen erfolgte auf die Weise, daß Lösungen mit dem entsprechenden Bodenkörper zunächst bei einer wenig oberhalb ihrer durch Vorversuche ungefähr ermittelten Gefrierpunkte liegenden Temperatur bis zur Einstellung des Sättigungsgleichgewichtes gerührt wurden. Dann wurden sie unter weiterem Rühren ganz langsam weiter abgekühlt und nach geringer Unterschreitung der zu erwartenden kryohydratischen Temperatur mit Eis geimpft, was eine spontane Ausscheidung von Eis und festem Salz und einen Temperaturanstieg bis zum kryohydratischen Punkt verursacht. Das in der Lösung befindliche Thermometer zeigt dann so lange kryohydratische Temperatur an, bis sie völlig fest wird.

## 2. Natriumbiselenit und -pyroselenit

Das saure Natriumselenit ist bisher von BERZELIUS, MUSPRATT<sup>1)</sup> und NILSON<sup>2)</sup> beschrieben worden. Es ist jedoch aus den Angaben dieser Forscher nicht klar zu ersehen, ob das Salz die Zusammensetzung  $\text{NaHSeO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5$  besitzt oder ob beide Formen existenzfähig sind.

Zur Darstellung wurden Natriumcarbonat und selenige Säure im Molverhältnis 1:2 in wäßriger Lösung zusammengebracht, zur Entfernung der gelösten Kohlensäure einige Minuten lang gekocht, und die Lösung zunächst auf dem Wasserbade konzentriert. Dampft man eine solche Lösung bis zu beginnender Kristallisation ein und läßt sie dann langsam erkalten, so scheiden sich kleine farblose körnige Kristalle von der Zusammensetzung  $\text{NaHSeO}_3$  ab:

<sup>1)</sup> GMELIN-KRAUT, Handb. der anorg. Chem., 8. Aufl., Bd. 21, S. 638.

<sup>2)</sup> NILSON, Researches on the Salts of the Selenious Acid, Upsala 1875.

	Gefunden		Berechnet für $\text{NaHSeO}_3$
$\text{SeO}_2$	73,47%	73,38%	73,54%
$\text{Na}_2\text{O}$	20,54%	20,42%	20,50%

Das Salz ist an gewöhnlicher und trockener Luft völlig beständig; es gibt selbst im Vakuum über Trockenmitteln wie  $\text{CaCl}_2$ , Ätznatron und Schwefelsäure nur die Reste anhaftender Feuchtigkeit ab. Erhitzt man es aber etwa 2 Stunden lang auf  $100^\circ$ , so geht es unter Verlust von  $\frac{1}{2}$  Mol Wasser in ein weißes Pulver über, das einen der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5$  nahe entsprechenden Gehalt an  $\text{SeO}_2$  aufweist:

	Gefunden		Berechnet für $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5$
$\text{SeO}_2$	77,73%	77,87%	78,20%

Die etwas zu niedrigen Werte wären darauf zurückzuführen, daß das gepulverte Salz beim Trocknen bei höherer Temperatur etwas zusammensintert, und die sich oberflächlich bildende Kruste Reste des Wassers einschließt.

Kühlt man eine konzentrierte, bei gewöhnlicher Temperatur nahezu gesättigte  $\text{NaHSeO}_3$ -Lösung durch Einstellen in Eis bis in die Nähe von  $0^\circ$  ab und leitet durch Reiben mit einem Glasstabe an der Gefäßwand die Kristallisation ein, so erhält man eine voluminöse Ausscheidung von mikroskopisch kleinen miteinander verfilzten Nadeln. Diese wurden nach Absaugen und vorsichtigem Trocknen zwischen porösen Tonplatten der Analyse unterworfen, aus deren Ergebnis die Zusammensetzung  $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  hervorgeht:

	Gefunden		Berechnet für $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{SeO}_2$	54,00%	54,04%	54,19%
$\text{H}_2\text{O}$	30,74%	30,72%	30,70%

Bei der Bestimmung des Wassergehaltes zeigte es sich, daß das Salz bei gewöhnlicher Temperatur über Trockenmitteln nur die 3 Mol Kristallwasser, d. h. die Menge, welche dem Übergang



entspricht, verliert ( $\sim 26,3\%$ ). Die oben angegebenen Werte für den Wassergehalt sind durch Erhitzen des vorher bei gewöhnlicher Temperatur entwässerten Salzes auf  $105^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz, d. h. durch vollständigen Abbau des Hydrates bis zum Pyroselenit  $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5$  erhalten worden.

Für die Löslichkeit des sauren Natriumselenits wurden die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte erhalten. Die Abhängig-



keit der Löslichkeit von der Temperatur zeigt Fig. 3. Die verhältnismäßig steil ansteigende Kurve des Trihydrats schneidet sich mit der des  $\text{NaHSeO}_3$  bei etwa  $27^\circ$ . Die direkte thermometrische Bestimmung ergab für den Umwandlungspunkt  $27,1^\circ$ .

In der Gegend des Umwandlungspunktes machen sich auch hier, wenn auch in geringerem Maße, die beim normalen Selenit beschriebenen Überschreitungserscheinungen bemerkbar. So konnte die Löslichkeit des Trihydrats oberhalb des Umwandlungspunktes bei  $27,8^\circ$  ermittelt werden. Das wasserfreie  $\text{NaHSeO}_3$  kann zwar leicht unterhalb dieses Punktes durch Abkühlen einer warm gesättigten Lösung oder gar durch Eindunsten über Trockenmitteln bei Zimmertemperatur auskristallisiert werden, die Versuche, seine Löslichkeit unterhalb  $27^\circ$  zu ermitteln, mißlingen aber, da beim Rühren stets nach einiger Zeit das Hydrat ausfiel.

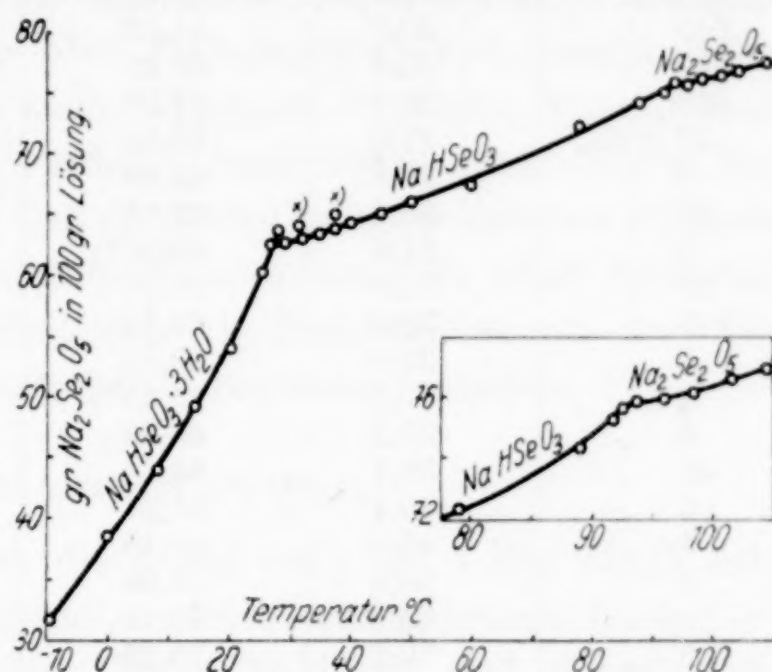
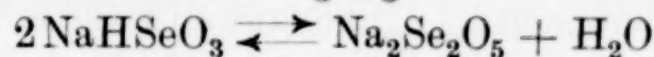


Fig. 3. Löslichkeit des sauren Natriumselenits

Die Einstellung des Sättigungsgleichgewichtes bedarf oberhalb des Umwandlungspunktes wesentlich längerer Zeit als im Existenzgebiet des Trihydrates und erfordert bei einem Versuchsgang nach steigenden Temperaturen etwa 5 Stunden. Stellt man die Versuchstemperatur dagegen „von oben“ ein, d. h. nach einer Temperatursenkung, so reicht auch diese Versuchsdauer noch nicht aus, und man erhält nach 4—5 Stunden Rührzeit noch viel zu hohe Werte, wie z. B. die in der Tabelle mit \*) bezeichneten.

Die Löslichkeitskurve zeigt bei  $93^\circ$  deutlich einen zweiten Knickpunkt. Da  $\text{NaHSeO}_3$ , wie bereits oben beschrieben, in trockenem Zustande in der Nähe von  $100^\circ$  innerhalb kurzer Zeit  $\frac{1}{2}$  Mol Wasser verliert und in Pyroselenit  $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5$  übergeht, liegt die Vermutung nahe, daß letzteres oberhalb  $93^\circ$  auch den stabilen Bodenkörper der gesättigten Lösung bildet. Eine direkte thermometrische Bestimmung dieses Übergangspunktes ist nicht gelungen, da die Abgabe bzw. Aufnahme von Wasser bei dem Vorgange



derart langsam erfolgt, daß die Änderung der Temperatur mit der Zeit dabei völlig stetig verläuft.

Tabelle 2  
Löslichkeit des sauren Natriumselenits

Rührzeit	Temperatur in °C	g $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ in 100 g Lösung	Mol $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ in 1000 g $\text{H}_2\text{O}$	Bodenkörper
150 Min.	— 9,3	31,66	1,63	$\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
300 „	0,0	38,45	2,20	„
180 „	+ 8,1	43,97	2,76	„
180 „	14,6	49,19	3,40	„
240 „	20,0	54,02	4,13	„
120 „	25,4	60,32	5,35	„
180 „	27,8	63,52	6,12	„
12 Std.	27,0	62,52	5,87	$\text{NaHSeO}_3$
3 „	28,8	62,69	5,91	„
22 „	28,8	62,88	5,96	„
5 „	31,5	63,86*)	6,21*)	„
20 „	32,0	63,14	6,02	„
145 „	32,0	63,10	6,01	„
5 „	34,9	63,61	6,15	„
4 „	37,3	64,63*)	6,42*)	„
6 „	37,3	63,98	6,25	„
42 „	39,7	64,16	6,29	„
5 „	40,1	64,27	6,33	„
5 „	45,2	65,15	6,57	„
5 „	50,0	65,98	6,82	„
5 „	59,9	67,40	7,27	„
5 „	79,2	72,26	9,16	„
210 Min.	89,0	74,36	10,20	„
195 „	91,8	75,32	10,73	„
240 „	92,8	75,67	10,94	„
210 „	93,8	75,95	11,10	$\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5$
180 „	96,0	76,05	11,16	„
240 „	98,4	76,25	11,29	„
240 „	101,4	76,61	11,52	„
150 „	104,8	76,98	11,76	„
150 „	109,5	77,57	12,16	„

Der kryohydratische Punkt von  $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , dessen Bestimmung in bereits oben beschriebener Weise<sup>1)</sup> ausgeführt wurde, liegt bei  $-9,3^\circ$  und einer Zusammensetzung von 33,66 g  $\text{NaHSeO}_3$  in 100 g Lösung.

Im vorstehenden ist gezeigt worden, daß das Salz von der Bruttozusammensetzung  $\text{NaHSeO}_3$  in Berührung mit seiner wäßrigen Lösung bei Temperaturen über  $93^\circ$  unter Verlust von  $\frac{1}{2}$  Mol Wasser in das Pyroselenit  $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5$  übergeht und in festem Zustande in diesem Temperaturbereich auch schon merklichen Dampfdruck zeigt und dieselbe Umwandlung erfährt. Es wäre demnach noch zu entscheiden, ob es als echtes Biselenit oder als Monohydrat des Pyroselenits  $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aufzufassen ist. Im letzteren Falle müßte entsprechend auch das Hydrat  $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  als  $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  betrachtet

<sup>1)</sup> Vgl. S. 57.



werden. Das bisher durch die Formel  $\text{NaHSeO}_3$  gekennzeichnete Salz besitzt nun eine außerordentlich hohe Beständigkeit; es gibt bei gewöhnlicher Temperatur über  $\text{CaCl}_2$ , Ätznatron und Schwefelsäure kein Wasser ab. Um seine Widerstandsfähigkeit gegen Entwässerung weiterhin zu prüfen, wurde es 4 Stunden lang mit siedendem Aceton, der vorher über gebranntem Kalk destilliert war, extrahiert. Die Analyse ergab wiederum die Zusammensetzung  $\text{NaHSeO}_3$ . Endlich wurden Einwaagen desselben über Phosphorpentoxyd gestellt, aber sowohl nach 24stündigem als auch 75tägigem Verweilen konnte kein Gewichtsverlust festgestellt werden. Angesichts dieser hohen Beständigkeit und der Tatsache, daß sämtliche bisher bekannten Hydrate der Alkalisalze ihr Kristallwasser über Trockenmitteln leicht verlieren, muß das Salz  $\text{NaHSeO}_3$  tatsächlich als Natriumbiselenit und das Hydrat desselben als  $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  angesehen werden.

### 3. Natriumtetraselenit

Die Existenz von Salzen, die 4 Mol  $\text{SeO}_2$  auf 1 Mol  $\text{Me}_2\text{O}$  enthalten, ist seit BERZELIUS bekannt, welcher zum erstenmal nach Verdunstenlassen einer aus gleichen Teilen  $\text{NaHSeO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  hergestellten Lösung Kristalle von der Zusammensetzung  $\text{NaHSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$  erhielt.<sup>1)</sup> Nach MUSPRATT<sup>2)</sup> enthält Natriumtetraselenit  $\frac{1}{2}$  Mol Kristallwasser<sup>2)</sup>, und NILSON<sup>3)</sup> will aus dem BERZELIUS'schen Salz  $\text{NaHSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$  durch Erhitzen auf  $100^\circ$  ein Pyrosalz von der Zusammensetzung  $\text{NaHSeO}_3 \cdot \text{SeO}_2$  erhalten haben.

Zur Darstellung des Natriumtetraselenits bringt man am besten nach dem Molverhältnis 1:4 berechnete Mengen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  in wäßriger Lösung zusammen. Beim Abkühlen einer genügend konzentrierten Lösung scheiden sich schöne durchsichtige monokline Prismen ab, deren Analyse die von BERZELIUS angegebene Zusammensetzung  $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$  zeigt:

	Gefunden		Berechnet für $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$
$\text{SeO}_2$	79,36%	79,40%	79,31%
$\text{Na}_2\text{O}$	10,98%	11,10%	11,06%

Um die Existenz des von NILSON angegebenen Salzes von der Zusammensetzung  $\text{NaHSe}_2\text{O}_5$  zu prüfen, wurde zunächst versucht, das

<sup>1)</sup> GMELIN-KRAUT, Handb. der anorg. Chem., 8. Aufl., Bd.21, S. 638.

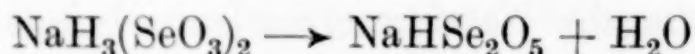
<sup>2)</sup> Ebenda.

<sup>3)</sup> NILSON, Researches on the Salts of the Selenious Acid, Upsala 1875.

Tetraselenit bei möglichst hoher Temperatur aus wäßriger Lösung zu kristallisieren. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung über freier Flamme bis zu beginnender Kristallisation eingedampft, hierauf auf 80° gekühlt, die dabei ausgefallenen Kristalle bei derselben Temperatur abgesaugt und bei 80° getrocknet. Die Analyse ergab aber wiederum 79,2%  $\text{SeO}_2$ , also die Zusammensetzung  $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$ .

Nach Mißlingen dieses Versuches blieb noch die Möglichkeit, auf trockenem Wege zu einer Verbindung  $\text{NaHSe}_2\text{O}_5$  zu kommen. Hierzu wurden 1. Einwaagen von  $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$  ins Vakuum über Trockennittel gesetzt und 2. solche im Trockenschrank auf 100° erhitzt. Der erstere Versuch war völlig erfolglos: das Salz gab über Ätznatron im Vakuum in den ersten 24 Stunden 0,05% seines Gewichts, anscheinend die Reste anhaftender Feuchtigkeit ab und blieb auch nach 17 tägigem Stehen über Phosphorpentoxyd gewichtskonstant. Beim Erhitzen im Trockenschrank schmolz das Salz wenig oberhalb 100° bereits und ergab beim Erkalten eine durchsichtige glasige Masse, sofern sie dabei nicht mit einem Kristall geimpft wurde. Analysen ließen erkennen, daß die mit dem festen Salz im Gleichgewicht befindliche Schmelze dieselbe Zusammensetzung wie der Bodenkörper hat: 79,3%  $\text{SeO}_2 \sim \text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$ .

Erhitzt man das geschmolzene  $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$  längere Zeit auf 100°, so nimmt es an Gewicht ab. Die Gewichtsabnahme erfolgt zuerst recht schnell und beträgt nach 2 Stunden gegen 3%, d. h. etwas weniger als die Hälfte des Wassers, das nach NILSON'S Annahme:



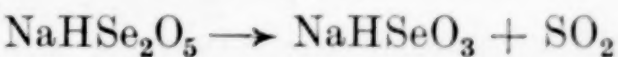
austreten müßte (= 6,42%). Beim weiteren Erhitzen nimmt die Schmelze immer langsamer an Gewicht ab, und nach etwa 175stündigem Stehen im Trockenschrank erreicht der Gewichtsverlust den geforderten Wert von 6,4%, wonach die Schmelze aber nicht gewichtskonstant wird, sondern immer weiter langsam und stetig an Gewicht verliert.

Bekanntlich hat Selendioxyd in der Nähe von 100° bereits einen merklichen Dampfdruck, bei 94,2° 20,2 und bei 109° 22,0 mm Hg.<sup>1)</sup> Es erschien daher notwendig, durch Analyse nachzuprüfen, ob bei andauerndem Erhitzen der Schmelze an der langsamen Gewichtsabnahme ausschließlich Wasser oder auch  $\text{SeO}_2$  beteiligt ist. Eine Schmelze, die nach etwa 130stündigem Erhitzen auf 100° 6,0% ihres ursprünglichen

<sup>1)</sup> JUL. MEYER u. J. JANNEK, Z. anorg. Chem. 83 (1913), 57; Ber. 46 (1913), 2876.



Gewichts verloren hatte, zeigte einen  $\text{SeO}_2$ -Gehalt von 83,79% (berechnet für  $\text{NaHSe}_2\text{O}_5$ : 84,75%) und eine andere enthielt nach 175 stündigem Erhitzen auf gleiche Temperatur und einem Gewichtsverlust von 6,47% 83,95%  $\text{SeO}_2$ . Beide Werte liegen unter dem für  $\text{NaHSe}_2\text{O}_5$  erforderlichen  $\text{SeO}_2$ -Gehalt. Da das hier verwendete Salz vorher bis zur Gewichtskonstanz bei gewöhnlicher Temperatur über Ätznatron getrocknet worden war, konnte ein etwaiger ursprünglicher Gehalt an anhaftender Feuchtigkeit nicht die Ursache dieser zu niedrigen Werte sein. Demnach bleibt keine andere Erklärung als die Flüchtigkeit des  $\text{SeO}_2$  bei 100° übrig. Gibt aber geschmolzenes  $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$  bei dieser Temperatur außer Wasser  $\text{SeO}_2$  ab, so erscheint es etwas gewagt, darin die Existenz einer Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{NaHSe}_2\text{O}_5$  anzunehmen. Solange diese nicht in kristallisiertem Zustande erhalten wird, kann aus der Zusammensetzung der glasigen Schmelze allein nicht auf eine chemische Individualität von  $\text{NaHSe}_2\text{O}_5$  geschlossen und gegenüber einem bloßen Gemisch von  $\text{NaHSeO}_3$  und  $\text{SeO}_2$  unterschieden werden. Sollte eine solche jedoch existieren, dann gäbe sie, wie die beschriebenen Versuche zeigen, bei Temperaturen schon in der Nähe von 100° nach



Selendioxyd ab, und es müßte sich dann um eine sehr instabile Verbindung handeln.

Ob ein Tetraselenit von der Zusammensetzung  $\text{NaHSe}_2\text{O}_5$  existiert, mag vorläufig dahingestellt bleiben. Sicher ist es jedenfalls, daß aus wäßriger Lösung nur das Salz  $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$  kristallisiert, also allein für Löslichkeitsbestimmungen als Bodenkörper in Frage kommt.

Tabelle 3  
Löslichkeit von  $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$

Rührzeit in Min.	Temperatur in °C	g $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$ in 100 g Lösung	Mol $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$ in 1000 g $\text{H}_2\text{O}$
120	— 6,9	37,12	2,11
150	+ 0,7	41,50	2,53
180	+13,5	48,83	3,41
120	+22,8	53,42	4,09
150	+32,0	58,17	4,96
120	+51,3	67,42	7,36
120	+69,6	75,88	11,22
120	+79,2	80,93	15,13
150	+88,0	83,95	18,66

Die Werte fügen sich alle in eine Kurve (Fig. 4); der kryohydratische Punkt liegt bei —7,5° und einer Konzentration von 36,5 g

$\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$  in 100 g Lösung. Die Löslichkeit nimmt stetig und ziemlich stark mit steigender Temperatur zu. Diese Erkenntnis bedeutete für das präparative Arbeiten — für die Herstellung auch der übrigen Natriumsalze in größeren Mengen eine wesentliche Erleichterung. Zufolge der hohen Temperaturkoeffizienten seiner Löslichkeit läßt sich Natriumtetraselenit, selbst wenn aus unsublimierter seleniger Säure dargestellt, leicht durch Umkristallisieren völlig rein erhalten und kann dann durch weitere Neutralisation mit Soda bzw. carbonatfreier

Natronlauge leicht in Biselenit und normales Selenit übergeführt werden.

Nebenher wurde der Schmelzpunkt von  $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$  durch zeitliche Verfolgung der Temperatur beim Schmelzen und Erstarren ermittelt. Als Mittelwert aus drei Bestimmungen ergaben sich hierfür  $110,2^\circ$ .

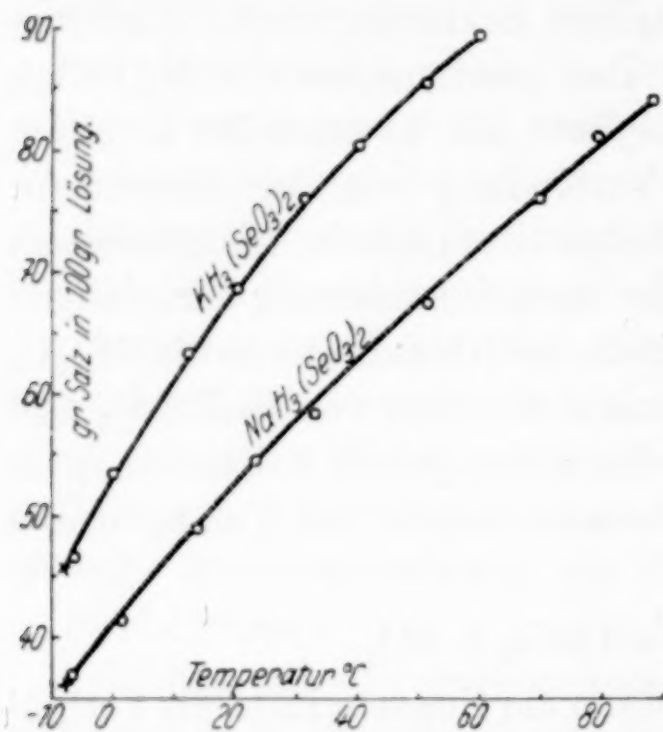


Fig. 4. Löslichkeit von  $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$  und  $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$

#### 4. Das normale Kaliumselenit

Das normale Kaliumselenit ist bisher von BERZELIUS<sup>1)</sup>, MUSPRATT<sup>1)</sup> und NILSON<sup>2)</sup> dargestellt worden, über die Zusammensetzung des kristallisierten Salzes

ist jedoch bis heute nichts Genaueres bekannt, so daß es in der Literatur als  $\text{K}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  bezeichnet wird.

Zu seiner Darstellung wurde eine bestimmte Menge genau eingestellter carbonatfreier<sup>3)</sup> Kalilauge mit berechneter Menge freier Säure versetzt, und die so erhaltene Lösung im Vakuum der Wasserstrahlpumpe unter Durchleiten eines  $\text{CO}_2$ -freien Luftstroms durch eine Siedecapillare ziemlich weitgehend eingedampft. Dieses letztere erwies sich deshalb als notwendig, weil das Salz sich beim Abkühlen einer bis zu beginnender Kristallisation eingedampften Lösung nicht abscheidet. Das erhaltene Produkt — ein weißes feinkörniges Salz — zeigte, nach Absaugen und Trocknen zwischen Tonplatten in einem Exsikkator ohne Trockenmittel analysiert, folgende Zusammensetzung:

<sup>1)</sup> GMELIN-KRAUT, *Handb. der anorg. Chem.*, 7. Aufl., Bd. 2, Abt. 1, S. 80.

<sup>2)</sup> NILSON, *Researches on the Salts of the Selenious Acid*, Upsala 1875.

<sup>3)</sup> Vgl. S. 50.



	Gefunden		Berechnet für K <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	Berechnet für K <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> · 1/2 H <sub>2</sub> O
SeO <sub>2</sub>	51,36 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	51,47 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	54,14 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	51,87 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
K <sub>2</sub> O	43,68 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	43,76 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	45,86 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	43,93 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
H <sub>2</sub> O	4,70 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	4,56 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	4,20 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Aus den Zahlen könnte man auf die Formel K<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O schließen. Um nun festzustellen, ob wirklich ein Hemihydrat des K<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> oder das Anhydrid mit größerer Menge anhaftender Feuchtigkeit vorgelegen hat, wurde eine neu hergestellte Portion des Salzes nach dem Absaugen erst schnell und sorgfältig zwischen Filtrierpapier abgepreßt, danach in derselben Weise wie früher behandelt und der Bestimmung des Wassergehaltes unterworfen. Dabei konnten in zwei Einwaagen nur 3,44 und 3,45<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H<sub>2</sub>O gefunden werden, also ein Wassergehalt, der für das etwaige K<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O um 0,75<sup>0</sup>/<sub>0</sub> zu niedrig ist. Da das Salz an sich ziemlich stark hygroskopisch ist, war es nicht zu verwundern, daß es durch Lagern zwischen Tontellern in einem Exsiccator ohne Trockenmittel auch nicht annähernd wasserfrei zu bekommen war. Das in beschriebener Weise kristallisierte Produkt wäre hiermit als wasserfreies K<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> anzusehen.

Kühlt man eine konzentrierte, nahezu gesättigte K<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>-Lösung bis zum Gefrieren ab (auf etwa —50°) und läßt sie darauf auftauen, so findet man darin eine ganze Menge körniger durchsichtiger Kristalle suspendiert. Impft man damit wenig unterhalb gewöhnlicher Temperatur eine andere konzentrierte K<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>-Lösung, so scheiden sich dieselben Kristalle auch aus dieser ab. Dieses neue Salz, anscheinend ein Hydrat des K<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> ergab folgende Analysenwerte:

	Gefunden		Berechnet für K <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> · 4 H <sub>2</sub> O
SeO <sub>2</sub>	39,52 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	39,50 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	40,12 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
H <sub>2</sub> O	26,64 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	26,51 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	25,95 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Das Salz ist selbst bei gewöhnlicher Temperatur äußerst beständig und gibt selbst nach 24stündigem Stehen über Chlorcalcium das Kristallwasser nicht ab. Die Analyse eines über CaCl<sub>2</sub> getrockneten Präparats ergab folgende, der Zusammensetzung K<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> · 4 H<sub>2</sub>O sehr genau entsprechende Werte:

SeO <sub>2</sub> . . . . .	40,21 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	40,18 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
H <sub>2</sub> O . . . . .	25,88 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	25,89 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Tabelle 4  
Löslichkeit des normalen Kaliumselenits

Rührzeit	Temperatur in °C	g K <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> in 100 g Lösung	Mol K <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> in 1000 g H <sub>2</sub> O	Bodenkörper
180 Min.	− 20,5	59,98	7,37	K <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> · 4 H <sub>2</sub> O
240 „	− 9,7	61,14	7,73	„
300 „	− 0,2	62,76	8,28	„
210 „	+ 10,5	65,11	9,18	„
240 „	13,8	65,83	9,47	„
12 Std.	18,5	66,80	9,89	„
12 „	19,5	67,00	9,98	„
23 „	21,1	67,40	10,26	„
190 Min.	23,3	68,25	10,57	„
220 „	26,0	68,93	10,88	„
480 „	0,0	68,45	10,67	K <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>
12 Std.	12,7	68,40	10,64	„
15 „	20,3	68,48	10,68	„
14 „	26,0	68,48	10,68	„
220 Min.	36,2	68,20	10,54	„
14 Std.	43,1	68,52	10,70	„
180 Min.	50,2	68,56	10,72	„
240 „	60,1	68,70	10,79	„
240 „	80,5	68,92	10,90	„
300 „	100,6	68,53	10,71	„

Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur gibt Fig. 5 wieder. Die Löslichkeitskurve des Tetrahydrats schneidet sich mit der des wasserfreien Salzes zwischen 24,0° und 24,5°. Die direkte Bestimmung ergab für den Umwandlungspunkt 24,3°. Das Tetrahydrat

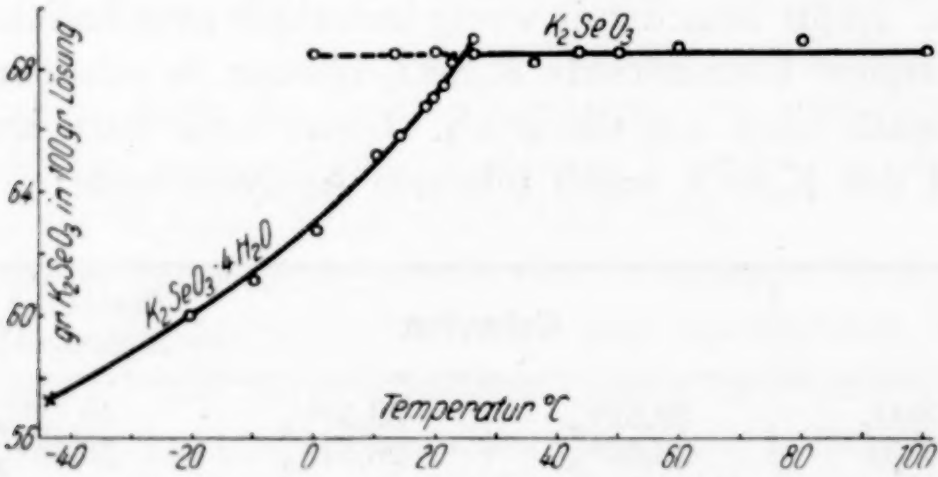


Fig. 5. Löslichkeit von K<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>

ist aber auch noch wenig oberhalb dieser Temperatur metastabil existenzfähig, wie die bei 26,0° ausgeführte Löslichkeitsbestimmung desselben beweist.

Die Kurve für das wasserfreie Salz läßt sich weit unter den Umwandlungspunkt, bis etwa 0°, ohne Schwierigkeiten verfolgen. Das Hydrat fällt zwar auch unterhalb des Eispunktes nicht aus, wenn die Lösung nicht damit geimpft wird; die Ermittlung der Löslichkeit



des wasserfreien  $K_2SeO_3$  ist aber unterhalb  $0^\circ$  äußerst schwierig, weil dann die Viskosität der Lösung derart anwächst, daß die Entnahme und das gleichzeitige Filtrieren von Proben unmöglich wird.

Der kryohydratische Punkt von  $K_2SeO_3 \cdot 4H_2O$  konnte zu  $-43,5^\circ \pm 0,5^\circ$  ermittelt werden. Die Zusammensetzung des Kryohydrats ergibt sich durch Extrapolation aus der Löslichkeitskurve zu 58,0 g  $K_2SeO_3$  in 100 g Lösung.

### 5. Kaliumbiselenit und -pyroselenit

Sowohl BERZELIUS als auch MUSPRATT schreiben dem von ihnen erhaltenen sauren Kaliumselenit die Formel  $KHSeO_3$  zu.<sup>1)</sup> Nach NILSON<sup>2)</sup> gibt dieses bei  $100^\circ$  Wasser ab; ob es bei dieser Temperatur etwa in ein Pyroselenit von der Zusammensetzung  $K_2Se_2O_5$  übergeht, ist aus den Angaben nicht zu ersehen.

Zur Darstellung von saurem Kaliumselenit bringt man am einfachsten  $K_2CO_3$  und selenige Säure im Molverhältnis 1:2 in wäßriger Lösung zusammen, vertreibt durch kurzes Kochen die Kohlensäure und engt zunächst bis zur Sirupdicke ein. Dampft man eine solche Lösung bis zu beginnender Kristallisation ein, so scheiden sich beim Abkühlen feinkörnige farblose Kristalle aus, deren Analysen folgende Zahlen ergaben:

	Gefunden		Berechnet für $K_2Se_2O_5$
$SeO_2$	69,98%	69,92%	70,25%
$K_2O$	29,61%	29,72%	29,75%
$H_2O$	0,40%	0,38%	—

Durch Abkühlen einer heiß gesättigten Lösung erhält man also Kaliumpyroselenit  $K_2Se_2O_5$ . Dunstet man eine bis zur Sirupdicke eingeeengte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Trockenmitteln ein, so kann man wiederum Pyroselenit erhalten, wenn man die Lösung vorher mit  $K_2Se_2O_5$ -Kristallen impft. Anderenfalls gewinnt man dabei 2—5 mm große tetragonale Prismen, deren Analyse auf die Zusammensetzung  $KHSeO_3$  schließen läßt:

	Gefunden		Berechnet für $KHSeO_3$
$SeO_2$	65,59%	65,42%	66,47%
$K_2O$	27,75%	27,68%	28,15%
$H_2O$	6,54%	6,60%	5,38%

<sup>1)</sup> GMELIN-KRAUT, Handb. d. anorg. Chem., 7. Aufl., Bd. 2, Abt. 1, S. 86.

<sup>2)</sup> NILSON, Researches on the Salts of the Selenious Acid, Upsala 1875.

Nach Zerreiben und Trocknen über  $\text{CaCl}_2$  verlor dieses Salz 1,2% seines Gewichts, offenbar anhaftende Feuchtigkeit und eingeschlossene Mutterlauge, welche also auch als Ursache der Differenz zwischen den gefundenen und berechneten Werten angesehen werden können. Sowohl das Kaliumbiselenit als auch das Kaliumpyroselenit sind etwas hygroskopisch. Für die Löslichkeit der beiden Salze sind die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte erhalten worden.

Die Löslichkeitskurven des Kaliumbiselenits und des -pyroselenits (Fig. 6) schneiden sich bei 25°. Eine genauere thermometrische Be-

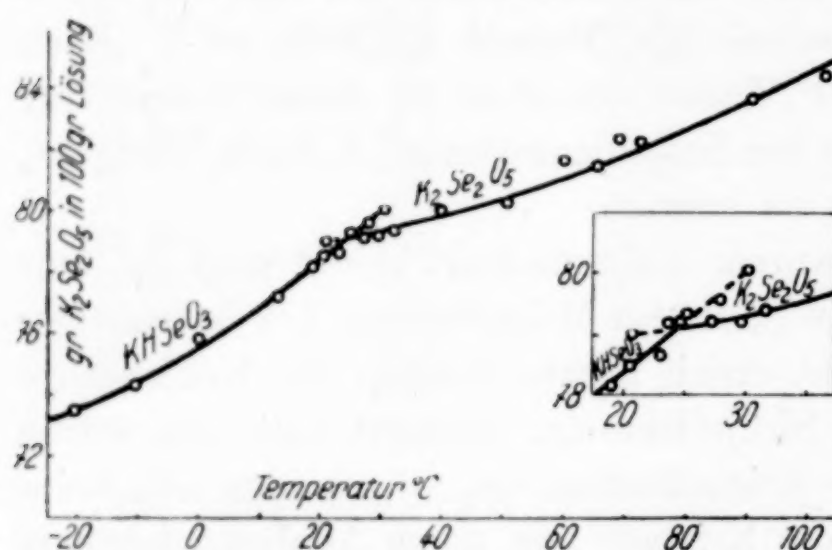
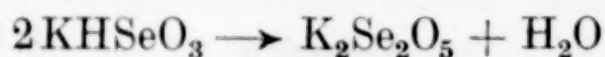


Fig. 6. Löslichkeit des sauren Kaliumselenits

stimmung des Übergangspunktes erwies sich, ebenso wie die des entsprechenden Umwandlungspunktes beim Natriumbiselenit als nicht möglich, da der Vorgang der Wasserabgabe durch das Biselenit bzw. der Wasseraufnahme durch das Pyrosalz äußerst träge verlaufen, und man

dabei irgendwelche Unstetigkeiten in der zeitlichen Temperaturänderung nicht beobachten kann. Diese Tatsache spricht schon dafür, daß das im  $\text{KHSeO}_3$  enthaltene Wasser kein Kristallwasser sondern Konstitutionswasser ist, d. h. daß in dem als  $\text{KHSeO}_3$  gekennzeichneten Salz nicht etwa ein Monohydrat des Pyroselenits  $\text{K}_2\text{Se}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  vorliegt.  $\text{KHSeO}_3$  ist auch, ganz ähnlich wie Natriumbiselenit, äußerst widerstandsfähig gegenüber wasserentziehenden Mitteln: im Vakuum über Ätznatron oder Schwefelsäure gibt es auch bei wochenlangem Stehen kein Wasser ab. 24stündiges Verweilen über Phosphorpentoxyd blieb ebenfalls ohne merklichen Einfluß, und nach 75tägigem Trocknen über demselben hatte es noch nicht so viel an Gewicht verloren, als dem Vorgange



entsprechen würde. Die Tatsache, daß es, entgegen dem Natriumbiselenit, mit der Zeit doch Wasser an Phosphorpentoxyd abgibt, kann in diesem Falle jedoch kaum zur Entscheidung der Konstitutionsfrage herangezogen werden, da hier die obere Beständigkeitsgrenze, der Umwandlungspunkt nach dem Pyrosalz (25°) nur wenige



Grade oberhalb der Zimmertemperatur liegt, bei welcher der Entwässerungsversuch ausgeführt wurde.

Tabelle 5  
Löslichkeit des sauren Kaliumselenits

Rührzeit	Temperatur in °C	g $K_2Se_2O_5$ in 100 g Lösung	Mol $K_2Se_2O_5$ in 1000 g $H_2O$	Bodenkörper
240 Min.	−20,6	73,52	8,77	$KHSeO_3$
300 „	−10,5	74,29	9,13	„
315 „	+ 0,2	75,87	9,93	„
21 Stdn.	12,8	77,21	10,70	„
12 „	18,9	78,18	11,32	„
114 „	20,6	78,50	11,53	„
240 Min.	23,0	78,70	11,67	„
42 Stdn.	25,2	79,31	12,11	„
12 „	27,9	79,63	12,35	„
6 „	30,6	80,04	12,67	„
14 „	20,8	79,01	11,89	$K_2Se_2O_5$
22 „	24,0	79,18	12,01	„
5 „	24,8	79,15	11,99	„
27 „	27,2	79,21	12,03	„
21 „	29,4	79,23	12,05	„
17 „	31,7	79,41	12,18	„
10 „	39,8	79,99	12,63	„
12 „	50,4	80,39	12,95	„
360 Min.	59,8	81,69	14,09	„
360 „	65,4	81,55	13,97	„
420 „	69,6	82,42	14,81	„
240 „	72,6	82,18	14,57	„
200 „	90,8	83,72	16,24	„
210 „	102,8	84,47	17,18	„

Daß der Übergang von  $KHSeO_3$  in das Pyrosalz und umgekehrt verhältnismäßig träge verläuft, sieht man auch aus den Löslichkeitskurven der beiden Salze, welche einen nur geringen Unterschied der Lösungswärmen zeigen. Es ist auch möglich gewesen, die Löslichkeiten nach beiden Richtungen um etwa  $5^\circ$  über bzw. unter den Umwandlungspunkt ins metastabile Gebiet hinein zu verfolgen. Wie bereits erwähnt wurde, gelingt es auch, das Kaliumpyroselenit durch Eindunsten einer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zu kristallisieren, wenn man die Lösung im richtigen Moment, wenn sie gerade etwa die Sättigung erreicht hat, mit  $K_2Se_2O_5$ -Kristallen impft.

Eine sehr eigentümliche und merkwürdige Erscheinung konnte bei den wiederholt angestellten Versuchen, den kryohydratischen Punkt von  $KHSeO_3$  zu bestimmen, beobachtet werden. Kühlt man eine bei  $-20^\circ$  gesättigte Lösung mittels einer Kohlensäureschnee/Alkohol-Kältemischung langsam ab, so gelingt es nicht, selbst durch Impfen mit Eis, sie zu einem plötzlichen Gefrieren zu bringen. Die Lösung wird dabei allmählich zähflüssiger, ist bei  $-45^\circ$  so dick, daß der Rührer darin kaum noch bewegt werden kann, und allmählich bei  $-55^\circ$

bis  $-60^{\circ}$  ganz fest, wobei sie ein glasartiges Aussehen hat. Man konnte beim Abkühlen, auch bis  $-75^{\circ}$  weder irgendwelche Kristallisationserscheinungen noch eine Unstetigkeit in der zeitlichen Temperaturänderung beobachten, welche auch bei allmählichem Erwärmen und Wiederflüssigwerden der auf diese Weise hergestellten festen Lösung nicht auftraten.

### 6. Kaliumtetraselenit

Während es BERZELIUS merkwürdigerweise nicht gelungen ist, das Kaliumtetraselenit in kristallisierter Form zu erhalten<sup>1)</sup>, beschreibt es NILSON<sup>2)</sup> als ein luftbeständiges Salz, welches bei  $100^{\circ}$  unter Schmelzen zu einer klebrigen Masse 1 Mol Wasser abgeben und in ein Pyrosalz von der Zusammensetzung  $\text{KHSe}_2\text{O}_5$  übergehen soll. Diese Angabe NILSON's bestätigen später MUTHMANN und SCHÄFER<sup>3)</sup>, nach deren Versuchen das  $\text{KHSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$  nach 8stündigem Erhitzen auf  $98^{\circ}$  5,41%, also 0,66% weniger Wasser verlieren, als dem Vorgange



entsprechen würde (berechnet: 6,07%).

Zur Darstellung von Kaliumtetraselenit wurden nach dem Molverhältnis 1:4 berechnete Mengen  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  in wäßriger Lösung zusammengebracht, und das Salz durch Abkühlen einer genügend eingedampften Lösung kristallisiert. Die Analyse der so erhaltenen schönen durchsichtigen Säulen ergab die Zusammensetzung  $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ :

	Gefunden		Berechnet für $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$
$\text{SeO}_2$	74,67%	74,58%	75,01%
$\text{K}_2\text{O}$	15,84%	15,72%	15,89%

Die etwas zu niedrigen Werte für  $\text{SeO}_2$  rühren wohl daher, daß das Salz Spuren anhaftender Feuchtigkeit enthalten mußte, da es vor der Analyse nur zwischen Tontellern in einem Ekkicator ohne Trockenmittel getrocknet worden war.

Das Salz ist vollkommen luftbeständig und gibt auch über Trockenmitteln wie Ätznatron oder Schwefelsäure kein Wasser ab. Es schmilzt bei  $76,4^{\circ}$  zu einer klaren Schmelze, welche die gleiche Zusammensetzung  $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$  wie der Bodenkörper besitzt und beim Erstarren nur dann kristallisiert, wenn sie mit einem Kristall geimpft wird, sonst aber ein klares glasartiges Aussehen behält.

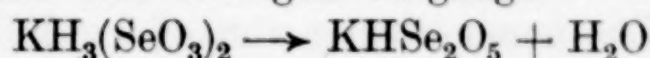
<sup>1)</sup> GMELIN-KRAUT, Handb. d. anorg. Chem., 7. Aufl., Bd. 2, Abt. 1, S. 86.

<sup>2)</sup> NILSON, Researches on the Salts of the Selenious Acid, Upsala 1875.

<sup>3)</sup> W. MUTHMANN u. J. SCHÄFER, Ber. 26 (1893), 1014.



Erhitzt man das geschmolzene  $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$  längere Zeit auf  $100^\circ$ , so zeigt es ein dem Natriumtetraselenit völlig analoges Verhalten. In den ersten 2 Stunden verliert es gegen 3% seines Gewichts, also gegen die Hälfte der nach dem etwaigen Vorgange



abzugebenden Menge Wasser (berechnet: 6,07%), und bei weiterem Erhitzen nimmt es immer langsamer an Gewicht ab, bis nach etwa 30stündigem Stehen bei  $100^\circ$  die Gewichtsabnahme stetig wird und etwa 0,2% pro 20 Stunden beträgt. Die Angabe von MUTHMANN und SCHÄFER<sup>1)</sup>, daß das Salz nach 8stündigem Erhitzen auf  $98^\circ$  5,4% seines Gewichts einbüßt, konnte hiermit nicht bestätigt werden. Nach etwa 80stündigem Erhitzen entspricht der Gewichtsverlust dem Wasseraustritt nach obiger Gleichung, unter der Annahme allerdings, daß bei  $100^\circ$  nur  $\text{H}_2\text{O}$  abgegeben wird. Daß dieses aber ebensowenig wie bei  $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$  zutrifft, geht daraus hervor, daß die Schmelze nach Abgabe von 6,07% ihres ursprünglichen Gewichts bei weiterem Erhitzen nicht gewichtskonstant bleibt. Der Gewichtsverlust stieg nach 125stündigem Erhitzen auf 6,31%, der  $\text{SeO}_2$ -Gehalt des Rückstandes betrug dann 79,33% (berechnet für  $\text{KHSe}_2\text{O}_5$ : 79,85%).

Da die in solcher Weise behandelte Schmelze nicht kristallisiert, sondern nach dem Erkalten glasartig bleibt, kann hierin genau so wenig wie beim entsprechenden Natriumsalz das von Nilson sowie von MUTHMANN und SCHÄFER angenommene Pyrosalz von der Zusammensetzung  $\text{KHSe}_2\text{O}_5$  erkannt werden.

Tabelle 6  
Löslichkeit von  $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$

Rührzeit	Temperatur in $^\circ\text{C}$	g $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ in 100 g Lösung	Mol $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ in 1000 g $\text{H}_2\text{O}$
26 Stdn.	— 6,9	46,52	2,93
120 Min.	0,0	53,57	3,89
18 Stdn.	+ 11,9	63,20	5,79
22 „	20,3	68,65	7,38
180 Min.	31,0	75,71	10,51
24 Stdn.	40,2	80,30	13,81
210 Min.	50,8	85,55	19,97
12 Stdn.	59,4	89,65	29,22

Die Kurve (Fig. 4) zeigt die sehr starke und ziemlich stetige Zunahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur, was ebenso wie beim entsprechenden Natriumsalz erlaubte, das Kaliumtetraselenit auch aus ungereinigten Lösungen seleniger Säure durch Umkristalli-

<sup>1)</sup> W. MUTHMANN u. J. SCHÄFER, l. c.

sieren in völlig reinem Zustande zu gewinnen und auf diese Weise zur Herstellung auch von neutralem und saurem Salz die Reindarstellung der freien Säure zu umgehen.

Der kryohydratische Punkt von Kaliumtetraselennit liegt bei  $-8,0^{\circ}$  und der Zusammensetzung von 46,0 g  $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$  in 100 g Lösung.

### 7. Vergleich der Löslichkeitskurven der Natrium- und Kaliumselenite und Sulfite

Zum Vergleich der Löslichkeiten der untersuchten selenigsauren Salze untereinander und mit den entsprechenden Sulfiten eignen sich allein die in den obigen Tabellen mit angegebenen auf 1000 g Wasser bezogenen Werte. Die aus diesen Werten konstruierten Kurven sind in den Fig. 7 und 8 zusammengestellt.

Zunächst sieht man, daß ganz allgemein die Salze der selenigen Säure eine bedeutend größere Löslichkeit besitzen, als die entsprechenden Sulfite, und unter den

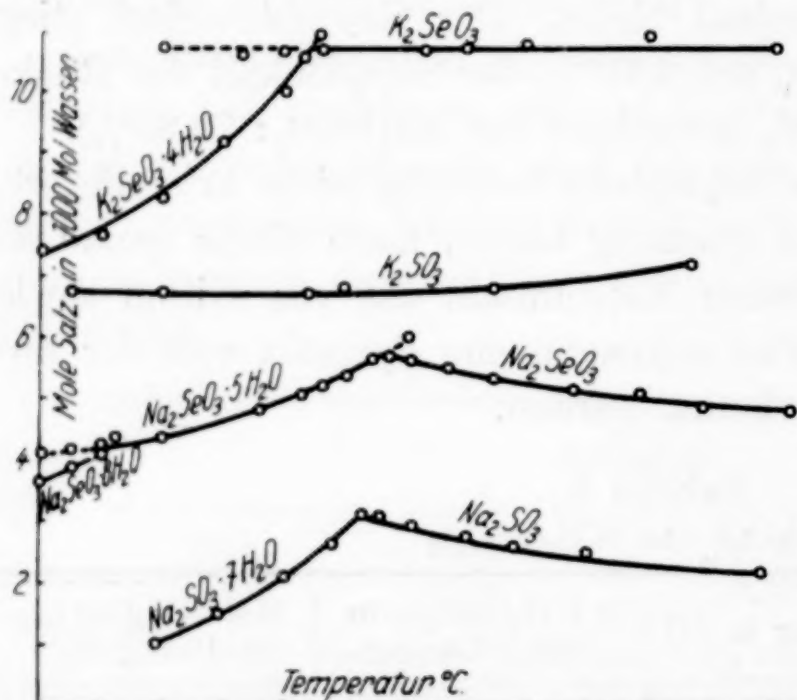


Fig. 7

ersteren die Kaliumsalze in dieser Eigenschaft die entsprechenden Natriumsalze noch wesentlich übertreffen. Die Löslichkeitskurven der normalen Selenite nehmen einen ziemlich ähnlichen Verlauf; beide bilden je ein bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähiges Hydrat; die Löslichkeit des wasserfreien Salzes ändert sich beim Kaliumselenit gar

nicht, beim Natriumselenit nur wenig mit steigender Temperatur. Einen durchaus analogen Verlauf besitzt auch die von F. FOERSTER, A. BROSCHE und CHR. NORBERG-SCHULZ<sup>1)</sup> festgelegte Kurve des neutralen Natriumsulfits, das ebenfalls ein bei gewöhnlicher Temperatur beständiges Hydrat und die mit steigender Temperatur schwach sinkende Löslichkeit des wasserfreien Salzes zeigt. Das  $\text{K}_2\text{SO}_3$  scheint sich insofern nicht in die Reihe der drei genannten neutralen

<sup>1)</sup> F. FOERSTER, A. BROSCHE u. CHR. NORBERG-SCHULZ, Z. phys. Chem. 110 (1924), 484.



Salze zu fügen, als es kein Hydrat bildet<sup>1)</sup>; seine Löslichkeitskurve zeigt jedoch wie die des wasserfreien  $K_2SeO_5$  einen von der Temperatur fast unabhängigen Verlauf.

Schwerer vergleichbar mit entsprechenden schwefligsauren Salzen sind die sauren Selenite. Hier besteht ein großer Unterschied darin, daß Salze von der Zusammensetzung  $NaHSeO_3$  und  $KHSeO_3$  ohne weiteres in festem Zustande gewonnen werden können und sich sogar durch große Beständigkeit auszeichnen, während das Bisulfit  $NaHSO_3$  überhaupt nicht und das  $KHSO_3$  nur in Form eines Doppelsalzes  $K_2S_2O_5 \cdot 4KHSO_3$  dargestellt werden konnte.<sup>2)</sup> Die Löslichkeitskurven von  $NaHSeO_3$  und  $KHSeO_3$  bzw. von  $Na_2Se_2O_5$  und  $K_2Se_2O_5$  verlaufen ähnlich und zeigen eine mit steigender Temperatur langsam anwachsende Löslichkeit.

Die beiden Tetrasesenite zeigen hinsichtlich der Löslichkeit ein ganz analoges Verhalten. Das Kaliumsalz ist auch hier etwas leichter löslich als das Natriumtetrasesenit, aber für beide nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur rasch zu. Entsprechende schwefligsaure Salze haben sich bis jetzt in kristallisiertem Zustand nicht herstellen lassen, es haben jedoch Erfahrungen beim Arbeiten mit Bisulfiten gelehrt, daß solche, wenn sie auch sehr unbeständig sind, wahrscheinlich in mit  $SO_2$  behandelten konzentrierten Bisulfitlösungen, die dadurch bekanntlich eine intensiv gelbe Färbung annehmen, vorliegen.<sup>3)</sup>

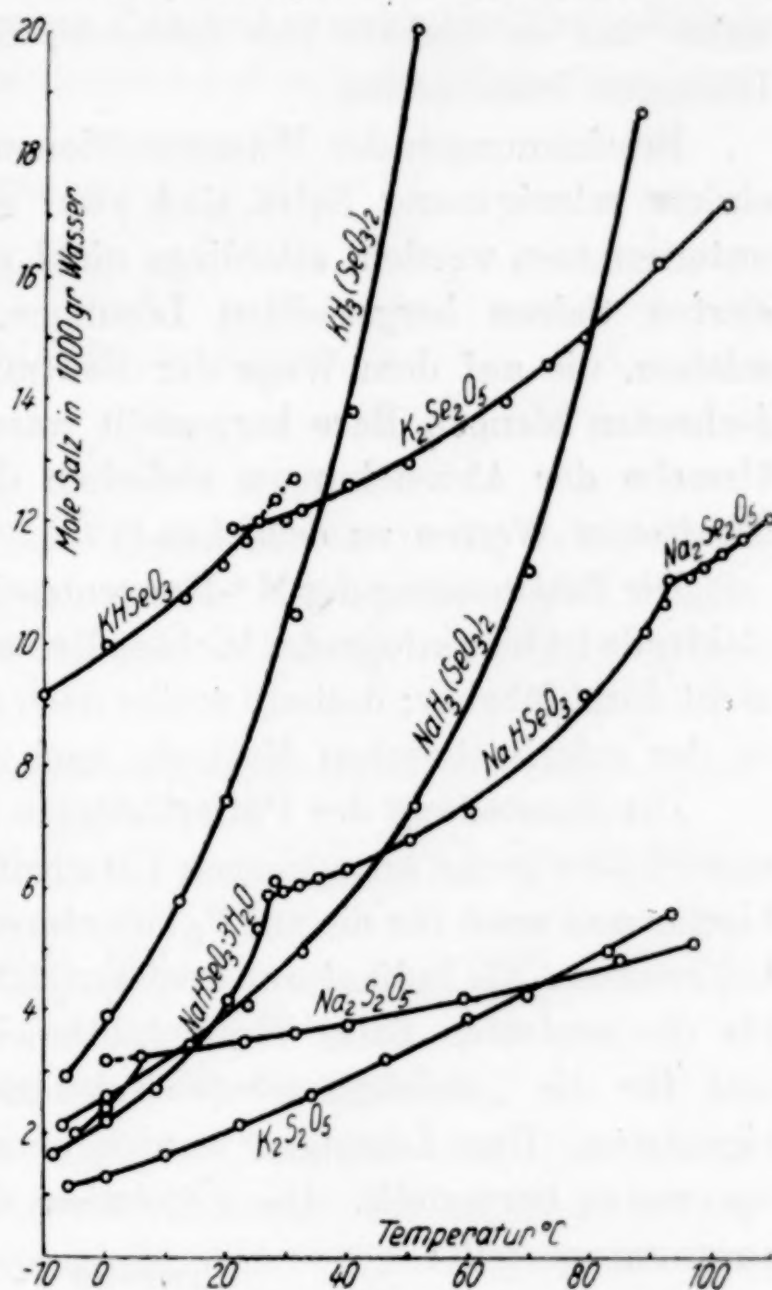


Fig. 8

<sup>1)</sup> F. FOERSTER, A. BROSCHE u. CHR. NORBERG-SCHULZ, Z. phys. Chem. 110 (1924), 496.

<sup>2)</sup> Ebenda, S. 460.

<sup>3)</sup> Ebenda, S. 457.

**C. Die Wasserstoffionenkonzentration wäßriger Selenitlösungen**

Die selenige Säure ist bekanntlich eine ziemlich schwache Säure, und ihre Salze sind infolgedessen in wäßriger Lösung der Hydrolyse unterworfen. Die neutralen Selenite reagieren daher alkalisch, und die sauren nur schwach sauer. Nach Reindarstellung der einzelnen Salze war es deshalb von Interesse, die  $H^+$ -Konzentrationen ihrer Lösungen festzustellen.

Bestimmungen der Wasserstoffionenkonzentration von Lösungen einiger selenigsaurer Salze sind zwar schon von einigen Forschern unternommen worden, allerdings nicht an direkt aus reinen kristallisierten Salzen hergestellten Lösungen, sondern ausschließlich an solchen, die auf dem Wege der Neutralisation freier Säure mit berechneten Mengen Base hergestellt waren. Darin ist wohl auch die Ursache der Abweichungen zwischen den von einzelnen Forschern erhaltenen Werten zu erblicken.<sup>1)</sup>

Die Bestimmung der  $H^+$ -Konzentration mit Hilfe der Wasserstoffelektrode ist hier infolge der leichten Reduzierbarkeit der selenigen Säure nicht durchführbar; deshalb mußte nach dem Beispiel früherer Autoren zu der colorimetrischen Methode nach SÖRENSEN gegriffen werden.

Die Herstellung der Pufferlösungen erfolgte nach den von KOLTHOFF<sup>2)</sup> sehr genau angegebenen Vorschriften. Als Lösungsmittel diente hierfür und auch für die auf  $P_H$  zu untersuchenden Lösungen Leitfähigkeitswasser. Als Indikatoren erwiesen sich ihrem Umschlagsgebiet nach für die neutralen Salze Thymolphthalein, für die sauren Methylrot und für die „übersäuren“ (= Tetraselenite) Tropäolin 00 am geeignetsten. Ihre Lösungen wurden ebenfalls nach Vorschriften von KOLTHOFF hergestellt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 7

Lösung	$P_H$	$[H^+]$	Pufferlösung
0,1 m- $Na_2SeO_3$ . . . .	10,2	$0,63 \cdot 10^{-10}$	{ 0,05 n-Borax/0,05 n-NaOH und 0,1 n- $Na_2CO_3$ /0,1 n-HCl
0,05 m- $Na_2SeO_3$ . . . .	10,1	$0,79 \cdot 10^{-10}$	
0,1 m- $K_2SeO_3$ . . . .	10,05	$0,89 \cdot 10^{-10}$	
0,1 m- $NaHSeO_3$ . . . .	5,4	$0,40 \cdot 10^{-5}$	{ 0,1 n-Biphtalat/0,1 n-NaOH
0,05 m- $NaHSeO_3$ . . . .	5,3	$0,50 \cdot 10^{-5}$	
0,1 m- $KHSeO_3$ . . . .	5,35	$0,45 \cdot 10^{-5}$	
0,05 m- $NaH_3(SeO_3)_2$ . .	2,7	$0,20 \cdot 10^{-2}$	{ 0,1 n-Biphtalat/0,1 n-HCl
0,05 m- $KH_3(SeO_3)_2$ . .	2,7	$0,20 \cdot 10^{-2}$	

<sup>1)</sup> Vgl. A. ROSENHEIM u. L. KRAUSE, Z. anorg. u. allg. Chem. **118** (1921), 177; J. WILLCOX u. E. PRIDEAUX, Journ. chem. Soc. London **127** (1925), 1543; E. BLANC, JOURN. chim. physique **18** (1920), 28.

<sup>2)</sup> J. M. KOLTHOFF, Gebrauch von Farbenindikatoren, Berlin, J. Springer 1921, S. 73.



Aus den Zahlen ist zu ersehen, daß die normalen Selenite alkalisch reagieren; dieses kommt dadurch zustande, daß sie in wäßriger Lösung nach



hydrolysieren. Der Hydrolysegrad, d. h. das Verhältnis der Konzentration freier Hydroxylionen zur Gesamtkonzentration des gelösten Salzes, kann aus der  $\text{H}^+$ -Konzentration auf einfache Weise berechnet werden:

$$\text{Hydrolysegrad} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{Me}_2\text{SeO}_3]}.$$

Die  $\text{OH}^-$ -Konzentration ergibt sich aus

$$[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] = K_w$$

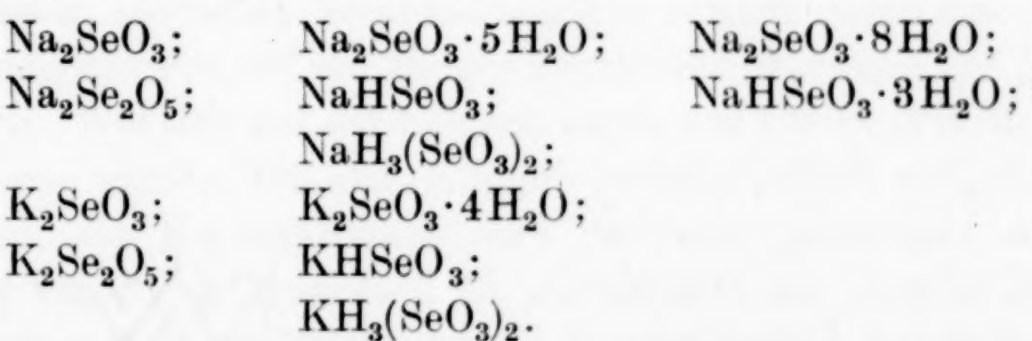
zu 
$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]},$$

worin  $K_w$  das Ionenprodukt des Wassers, für  $18^\circ \text{C}$   $K_w = 6,4 \cdot 10^{-15}$  ist. Auf diese Weise berechnet sich aus den Werten der obigen Tabelle der Hydrolysegrad der untersuchten  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ - und  $\text{K}_2\text{SeO}_3$ -Lösungen zu:

Lösung	$[\text{OH}^-]$	Hydrolysegrad $[\text{OH}^-]$ in % der $[\text{Me}_2\text{SeO}_3]$
0,1 m- $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ . . . . .	$1,02 \cdot 10^{-4}$	0,102
0,05 m- $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ . . . . .	$0,81 \cdot 10^{-4}$	0,162
0,1 m- $\text{K}_2\text{SeO}_3$ . . . . .	$0,72 \cdot 10^{-4}$	0,072

**D. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse**

1. Es wurde die Existenz folgender Natrium- und Kaliumsalze der selenigen Säure in kristallisiertem Zustand und als Bodenkörper ihrer wäßrigen Lösungen sichergestellt:



Von diesen Salzen sind die Hydrate  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{SeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zum erstenmal dargestellt worden.

2. Es ist gezeigt worden, daß aus 2 Mol  $\text{SeO}_2$  auf 1 Mol  $\text{Me}_2\text{O}$  enthaltenden Lösungen sowohl die Biselenite von der Zusammensetzung  $\text{MeHSeO}_3$  als auch Pyroselenite von der Formel  $\text{Me}_2\text{Se}_2\text{O}_5$

kristallisieren können. Die ersteren gehen bei bestimmten Umwandlungstemperaturen in Berührung mit ihren wäßrigen Lösungen in die letzteren über und umgekehrt.

3. Aus 4 Mol  $\text{SeO}_2$  auf 1 Mol  $\text{Me}_2\text{O}$  enthaltenden Lösungen kristallisieren nur Salze von der Zusammensetzung  $\text{MeH}_3(\text{SeO}_3)_2$ . Diese schmelzen schon in der Nähe von  $100^\circ$  und verlieren bei längerem Erhitzen auf diese Temperatur Wasser und etwas  $\text{SeO}_2$ . Ob sie dabei eine Umwandlung nach den Pyrosalzen von der Form  $\text{MeHSe}_2\text{O}_5$  erfahren, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

4. Für alle oben aufgeführten Salze sind Löslichkeitskurven über deren ganze Existenzgebiete, d. h. von den kryohydratischen Punkten über die Umwandlungspunkte nahe an die Siedepunkte der gesättigten Lösungen, ermittelt worden.

5. Es sind die Wasserstoffionenkonzentrationen an Selen 0,1-atomarer Lösungen sämtlicher dargestellten Salze ermittelt worden.

Zum Schluß ist es mir ein Bedürfnis, an dieser Stelle meines unvergeßlichen hochverehrten Lehrers, Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. F. FOERSTER, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, zu gedenken und ihm für all seine gütige Förderung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

**Dresden,** *Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1932.



## Die Wachstumsformen von Metallkristallen

Von G. TAMMANN und K. L. DREYER

Mit 5 Figuren im Text

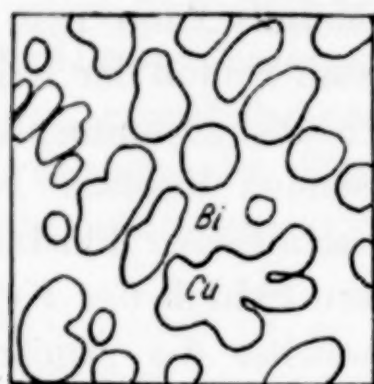
Nach der Kristallisation eines reinen Metalls kann man seine Wachstumsformen nicht mehr erkennen, da zum Schluß der Kristallisation die Oberflächen der wachsenden Kristalle zusammentreffen. Hierbei müssen sich, auch wenn die wachsenden Kristalle Kugeln sind, Polyederchen bilden. Wenn aber ein metallischer Kristall sich aus einer Lösung ausscheidet, so wird er zum Schluß der Kristallisation von einem Eutektikum umgeben, welches die primär ausgeschiedenen Kristalle voneinander trennt, wodurch die wirklichen Wachstumsformen sichtbar werden.<sup>1)</sup>

Zur Untersuchung der Wachstumsformen eignen sich die Mischungen zweier Metalle mit recht verschiedenen Schmelzpunkten, aus denen sich die reinen Metalle ausscheiden, wie z. B. die Metallpaare Cu-Bi, Ag-Pb und Zn-Pb.

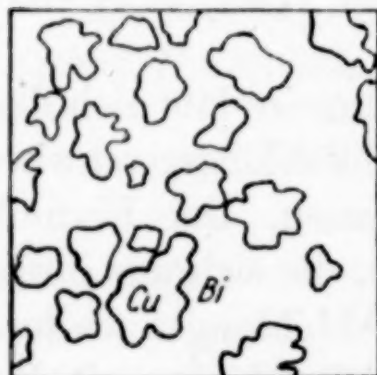
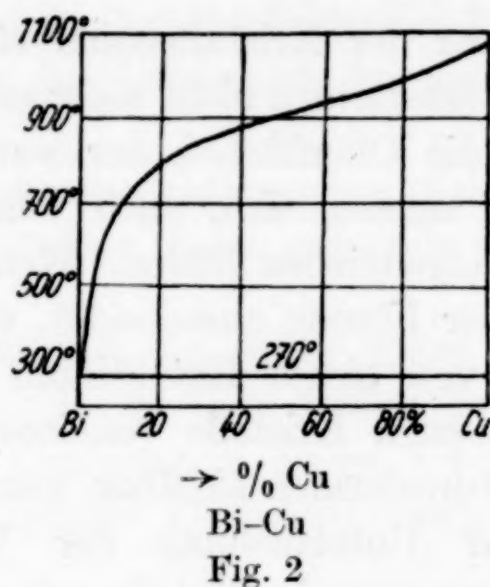
Durch Änderung der Konzentration in der Schmelze läßt sich die Ausscheidungstemperatur, durch Änderung der Abkühlungsgeschwindigkeit die Ausscheidungsgeschwindigkeit beeinflussen. Den Einfluß der Temperatur auf die Form der Kupferkristalle, die sich aus ihren Lösungen in Wismut ausscheiden, geben folgende Abbildungen wieder. Fig. 1 zeigt in 150facher Vergrößerung den Schnitt durch eine mit der Geschwindigkeit von 40° pro Minute abgekühlte Mischung von 50% Cu + 50% Bi. Wie sich aus der Schmelzkurve von Cu-Bi (Fig. 2) ergibt, hat sich der größte Teil des Kupfers zwischen 900° und 800° ausgeschieden, die Kupferkristalle sind durchweg gerundet. Aus der Mischung von 25% Cu + 75% Bi kristallisiert das Kupfer größtenteils zwischen 800° und 600°, und die Kupferkristalle haben die Form wenig abgerundeter Polyeder (Fig. 3). Fig. 4 bezieht sich auf eine Mischung von Bi mit 4,5% Cu. Die Kupferkristalle scheiden sich aus dieser Mischung unterhalb 600° aus und zwar in eckigen Formen.

<sup>1)</sup> G. TAMMANN, Lehrbuch der Metallographie, 3. Aufl. (1923), 20; Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen (1912), 1.

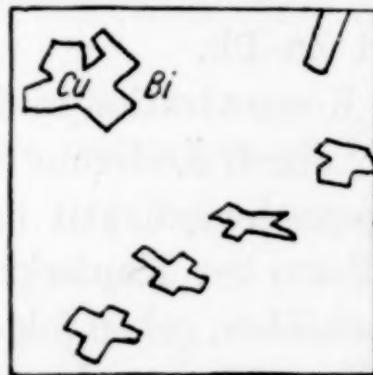
Den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Kristallform ersieht man beim Vergleich der Fig. 3 und 5. Beide beziehen sich auf eine Lösung von 25% Cu in Bi, in der die Abscheidung des Cu bei 820° beginnt. Die wenig gerundeten Formen der Fig. 3 haben sich gebildet bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 40° pro Minute, die völlig gerundeten der Fig. 5 bei sehr langsamer Abkühlung (1° pro Minute). Wahrscheinlich hat sich zuerst ein dendritischer Kristall gebildet, dessen Seitenäste sehr dünn waren und daher schnell schrumpften, wodurch ein Reihe zusammenhängender Kügelchen entstand.



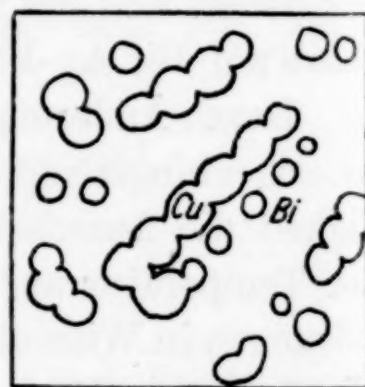
50 % Cu + 50 % Bi  
40°/min; 150fach  
Fig. 1



25 % Cu + 75 % Bi  
40°/min; 150fach  
Fig. 3



4,5 % Cu + 95,5 % Bi  
40°/min; 150fach  
Fig. 4



25 % Cu + 75 % Bi  
1°/min; 50fach  
Fig. 5

Bei großer Abkühlungsgeschwindigkeit bilden sich eckigere Kristalle, bei geringer stärker abgerundete, weil die Schrumpfung bei tieferen Temperaturen sehr langsam vor sich geht.

Einen ganz ähnlichen Einfluß der Temperatur der Abscheidung und der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Form der sich primär bildenden Kristalle findet man bei der Ausscheidung von Ag aus seinen Lösungen in Pb und bei den Zn-Kristallen, die sich aus ihren Lösungen in Sn, Pb oder Cd ausscheiden. Die Kurven des Beginns



der Ausscheidungen verlaufen in diesen Fällen ähnlich wie die des Cu aus Bi-Lösungen.

Der Einfluß der Temperatur des Beginns der Ausscheidung und der der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Form der Cu-, Ag- und Zn-Kristalle, die sich aus ihren Lösungen ausscheiden, ist aus der folgenden Tabelle zu ersehen.

	Gehalt an Cu %	Abkühlungs- geschwindigk. Grad pro Min.	Temp. des Beginns der Ausscheidung	Form der Kristalle
1. Kupfer (Cu—Bi)	50 25 25 25 11 5,5 4,5 4,5 3	40 40 10 1 10 2 10 2 5	900 820 820 820 730 600 550 550 400	rund wenig abgerundete Ecken stärker „ „ rund abgerundete Ecken „ eckig „ <b>wenig abgerundete Ecken</b> eckig
2. Silber (Ag—Pb)	Gehalt an Ag 80 60 50 20 10 5	2 2 5 4 5 5	830 700 660 540 470 400	rund „ abgerundete Ecken <b>wenig abgerundete Ecken</b> eckig „
3. Zink	Gehalt an Zn			
a) Zn—Sn <sup>1)</sup>	84 37 25	30 30 30	390 320 290	rund <b>wenig abgerundete Ecken</b> eckig
b) Zn—Pb	5 5 3	100 10 20	400 400 330	rund „ „
c) Zn—Cd	60 50 30 30 20 20	100 10 100 10 100 10	340 325 300 300 280 280	„ „ eckig <b>wenig abgerundete Ecken</b> eckig „

Für Cu liegt die Temperatur, bei der die Abrundung der Polyeder-ecken und -kanten beginnt, zwischen 400° und 550°, für Ag zwischen 470° und 540°, für Zn, das aus Sn kristallisiert, zwischen 290° und 320° und für Zn, das aus Cd kristallisiert, zwischen 280° und 300°. Zn-Kristalle runden sich also in demselben Temperaturintervall ab,

<sup>1)</sup> R. LORENZ u. D. PLUMBRIDGE, Z. anorg. Chem. 83 (1913), 228, Taf. VIIIa.

gleichgültig, ob sie sich aus einer Lösung in Sn oder Cd ausscheiden. Hieraus folgt, daß die Abrundung durch eine Eigenschaft des Zn, seine Oberflächenspannung, bedingt ist.

Etwas Ähnliches kann man auch für Au-Kristalle, die sich aus Lösungen in Pb oder Sn ausscheiden, ableiten. Bei Temperaturen über  $700^{\circ}$  kristallisieren Au-Kristalle in abgerundeten, unterhalb  $650^{\circ}$  in polyedrischen Formen.<sup>1)</sup> Die Temperatur, bei der Au-Lamellen zu schrumpfen beginnen, wächst sehr stark mit zunehmender Dicke. Eine Au-Lamelle von  $1\mu$  Dicke beginnt unter der doppelten Kraft ihrer Oberflächenspannung (1230 mg pro Zentimeter) bei  $680^{\circ}$  zu schrumpfen.<sup>2)</sup> Wenn die zuerst sich ausscheidenden Au-Nädelchen die Dicke von  $1\mu$  besitzen, so würden sie schon bei  $700^{\circ}$  schrumpfen, und es würden durch weitere Abscheidung von Au auf den gebildeten Kügelchen größere abgerundete Kristalle entstehen.

Unter der Wirkung der Oberflächenspannung allein können nur sehr dünne Au-Drähte (von  $1\mu$  Durchmesser) bei  $700^{\circ}$  schrumpfen. Ähnliches wird auch wohl für Cu gelten. Unter erhöhter Kraftwirkung, unter einer Druckwirkung von 0,33 kg pro Quadratmillimeter, verkürzen sich Cu-Drähte von 1 mm Durchmesser beim Überschreiten der Temperatur von  $520^{\circ}$ .<sup>3)</sup>

Die Ansicht, daß die Kristalle nur in polyedrischen Formen auftreten können, trifft also nicht zu. Mit wachsender Temperatur nimmt die Festigkeit metallischer Kristalle stark ab, während ihre Oberflächenspannung sehr wenig abnimmt. Daher kann bei hinreichend hoher Temperatur die Oberflächenspannung die Festigkeit überwinden und die Ecken und Kanten der Kristalle abrunden. Auf den abgerundeten Formen der ursprünglich sehr dünnen Nädelchen lagern sich dann die späteren Abscheidungen parallel den Oberflächen der gerundeten Kristalle ab.

<sup>1)</sup> R. VOGEL, Z. anorg. Chem. **45** (1905), 17, Taf. I, Fig. 1 u. 2; **46** (1905), 64, Taf. II, Fig. 1 u. 2.

<sup>2)</sup> G. TAMMANN u. W. BOEHME, Ann. Phys. **12** (1932), 820.

<sup>3)</sup> H. BOHNER, Z. Metallk. **20** (1928), 286.

**Göttingen**, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Februar 1932.



## Die Kristallstruktur des $\beta$ -Zirkons

Von W. G. BURGERS

Mit einer Figur im Text

Aus Eigentümlichkeiten der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands, der thermischen Ausdehnung und der Elektronenemission von reinem Zirkon hat C. ZWIKKER<sup>1)</sup> geschlossen, daß zwischen etwa 1150° und 1430° K eine Modifikationsänderung bei diesem Metall stattfindet. Dies wurde in einer Untersuchung von R. VOGEL und W. TONN<sup>2)</sup> bestätigt: die letztgenannten Forscher bestimmten den Übergangspunkt aus dem Verlauf der Abkühlungskurve auf  $862^\circ \pm 5^\circ \text{C}$ . Die Kristallstruktur der oberhalb dieser Temperatur stabilen  $\beta$ -Modifikation wurde jedoch nicht von ihnen bestimmt. Gerade mit dieser Aufgabe haben wir uns in letzter Zeit beschäftigt. Die diesbezügliche Untersuchung, welche schon vor einigen Monaten beendet wurde, wird jetzt, im Hinblick auf die Arbeit von VOGEL und TONN, veröffentlicht.

Das Resultat möge einstweilen vorausgeschickt werden:  $\beta$ -Zirkon gehört zum  $A_2$ -Typus<sup>3)</sup>, kristallisiert also kubisch-raumzentriert, mit zwei Atomen in einer Elementarzelle mit der Kante  $a = 3,61 \text{ \AA}$  bei etwa 1140° K. Der Übergangspunkt wurde in der vorliegenden Untersuchung pyrometrisch in der Nähe von 1070° schwarzer Temperatur, d. h. etwa 1110° K wahrer Temperatur<sup>4)</sup>, also etwa 840° C, gefunden, jedoch von uns nicht so genau festgelegt, wie dies in der Arbeit von VOGEL und TONN (l. c.) der Fall ist, so daß ihr Wert als der wahrscheinlichere betrachtet werden muß. Die beiden Modifikationen gehen in der Nähe dieser Temperatur, soweit dies röntgenographisch festgestellt werden konnte, reversibel ineinander über.

<sup>1)</sup> C. ZWIKKER, *Physica* **6** (1926), 361.

<sup>2)</sup> R. VOGEL u. W. TONN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **202** (1931), 292.

<sup>3)</sup> Vgl. P. P. EWALD u. C. HERMANN, *Strukturbericht Z. Krist.*

<sup>4)</sup> Für den Zusammenhang zwischen schwarzer und wahrer Temperatur bei Zirkon, vgl. J. H. DE BOER, *Ind. and Engg. Chem.* **19** (1927), 1256.

## Experimentelles

Für die Strukturbestimmung war eine Röntgenkamera erforderlich, welche es erlaubte, einen im Vakuum glühenden und zu gleicher Zeit um seine Achse rotierenden Metalldraht aufzunehmen. Das Rotieren des Drahtes während der Aufnahme ist besonders im Hinblick auf die Möglichkeit einer zufolge der Glühung auftretenden (eventuell grobkörnigen) Rekristallisation sehr erwünscht. Weil eine „vakuumdichte“ Konstruktion einer Drehungsachse bei einer Vakuumkamera immer Schwierigkeiten bietet<sup>1)</sup>, wurde der zu untersuchende Draht in einer Lampe von für Röntgenstrahlung möglichst durchlässigem Glas montiert und die ganze Lampe während der Aufnahme gedreht. Dies bietet den Vorteil, daß keine eigentliche Vakuumkamera notwendig ist, demgegenüber steht jedoch der Nachteil, daß die Röntgenstrahlung die Glaswand der Lampe zweimal durchdringen muß, was außer einer erheblichen Schwächung der Strahlung überdies das Auftreten einer intensiven Streustrahlung hervorruft: diese hat zur Folge, daß die Aufnahmen stark verschleiert sind und sich besonders zur Reproduktion schlecht eignen.

Fig. 1 zeigt im Durchschnitt die benutzte Apparatur, bei welcher Konstruktion insbesondere Herr J. C. M. BASART aus dem hiesigen Laboratorium geholfen hat. Der aufzunehmende Zirkondraht *Zr* (es wurde ein 400  $\mu$  dicker Draht benutzt) ist federnd montiert in einer Lampe *La*, deren unterster Teil *Li* aus möglichst dünnem Lindemanglas besteht, so daß einerseits möglichst wenig Röntgenstrahlung absorbiert wird, andererseits die Dicke noch genügend groß ist, um das Vakuum halten zu können.<sup>2)</sup>

Nach Wärmepumpen der Lampe und Entgasen des Zirkondrahtes wird erstere mittels eines Stückes Gummischlauch in einem mit Flansche versehenen Messingring *M* befestigt. Die Flansche kann mit Hilfe eines flachen Ringes *R* (schwarz in der Figur) und eines Schraubsockels *S* in ein Messingstück *T* (ebenfalls schwarz angegeben) verstellbar eingeklemmt werden. Das Messingstück *T* ist mit dem inneren Ring eines Kugellagers *K* fest verbunden; der äußere Ring dieses Lagers ruht auf dem Deckel *D* (wiederum schwarz gezeichnet) einer gewöhnlichen DEBYE-SCHERRER'schen Kamera (Blende und Austritts-

<sup>1)</sup> Eine Kamera, welche jedoch diese Bedingung erfüllt, ist beschrieben von F. M. JAEGER u. J. E. ZANSTRA in Proc. Acad. Amst. **34** (1931), 15.

<sup>2)</sup> Glasröhren mit angeschmolzenem Lindemanglasboden, welche für die Herstellung derartiger Lampen geeignet sind, wurden von der Firma C. H. F. Müller in Hamburg-Fuhlsbüttel bezogen.



öffnung der Primärstrahlung sind ohne weiteres zu erkennen). Die Konstruktion der Kamera erlaubt, wie aus einer Betrachtung der Figur hervorgeht, eine solche Einstellung der Lampe, daß der Zirkondraht *Zr* sich zentriert in der Kamera befindet. Durch Luftblasen gegen die Schaufeln *Sch*, welche am Messingstück *T* befestigt sind,

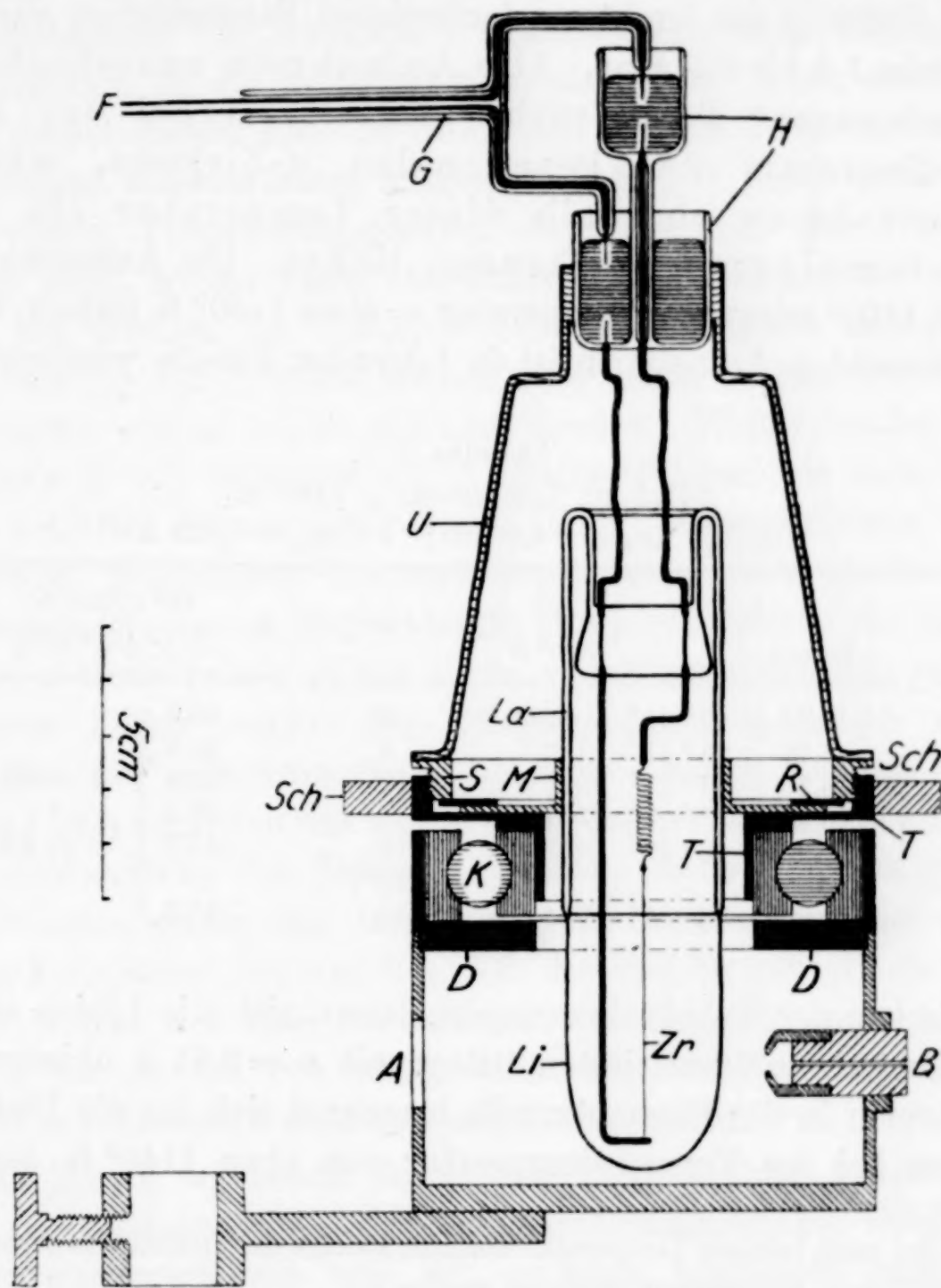


Fig. 1. Röntgenkamera für die Herstellung von Drehaufnahmen von im Vakuum (oder in einem beliebigen Gas) glühenden Drähten

kann die Lampe um ihre Achse gedreht werden. Während der Drehung kann der Zirkondraht geglüht werden auf eine Weise, wie die Figur wohl ohne weiteres illustriert: die in der Glasröhre *G* befindlichen Kupferdrähte *F* und die mit Quecksilber gefüllten Glasgefäßchen *H* (welch letztere mittels des Messingstückes *U* auf dem Schraubsockel *S* montiert sind) ermöglichen hierbei die Stromzufuhr.

Die für die Einstellung des Zirkondrahtes auf eine Reihe bestimmter Temperaturen erforderlichen Stromstärken wurden ein für allemal mit Hilfe eines optischen Pyrometers festgelegt. Außer bei Zimmertemperatur wurden Aufnahmen gemacht bei Glühtemperaturen des Drahtes zwischen  $1000^{\circ}$  und  $1500^{\circ}$ <sup>1)</sup> schwarzer Temperatur; die zur Glühung des Drahtes erforderlichen Stromstärken variierten hierbei von 1,5 bis 3,5 Amp. Alle Aufnahmen unterhalb etwa  $1070^{\circ}$  schwarzer Temperatur zeigten hierbei das Interferenzdiagramm des hexagonalen  $\alpha$ -Zirkons, während alle Aufnahmen oberhalb dieser Temperatur ein neues Interferenzdiagramm erkennen ließen. Die Ausmessung der bei rund  $1100^{\circ}$  schwarzer Temperatur = etwa  $1140^{\circ}$  K wahrer Temperatur gemachten Aufnahmen ist in folgender Tabelle wiedergegeben.

Tabelle 1  
 $\beta$ -Zirkon; Temperatur  $\pm 1140^{\circ}$  K  
 (Radius Kamera 4,03 cm;  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,539 \text{ \AA}$ )

Linie	$l$ in cm	$\Theta$	$\frac{10^3 \cdot \sin^2 \Theta}{\sin^2 \Theta}$	$\Sigma(h^2 + k^2 + l^2)$	$A = \frac{10^3 \cdot \sin^2 \Theta}{\Sigma(h^2 + k^2 + l^2)} = \frac{10^3 \cdot \lambda^2}{4a^2}$
(110)	4,98	$17^{\circ} 41'$	92,2	2	46,1
(200)	7,12	$25^{\circ} 17'$	182,5	4	45,6
(211)	8,86	$31^{\circ} 27'$	272,5	6	45,4
(220)	10,45	$37^{\circ} 6'$	364	8	45,5
(310)	11,92	$42^{\circ} 19'$	453	10	45,3
(222) <sup>2)</sup>				12 <sup>2)</sup>	
(321)	14,86	$52^{\circ} 45'$	634	14	45,3

$$\left. \begin{array}{l} A = 45,4 \\ \downarrow \\ a = 3,61 \text{ \AA} \end{array} \right\}$$

Wie aus der Tabelle hervorgeht, lassen sich die Linien also aus einem kubisch-raumzentrierten Gitter mit  $a = 3,61 \text{ \AA}$  ableiten. Mit zwei Atomen in der Elementarzelle berechnet sich für die Dichte des  $\beta$ -Zirkons bei der Versuchstemperatur von etwa  $1140^{\circ}$  K der Wert

<sup>1)</sup> Bei noch höherer Temperatur konnten zufolge der großen Wärmebewegung keine deutlichen Aufnahmen erhalten werden.

<sup>2)</sup> Die Abwesenheit der Linie (222)=(12) erklärt sich durch die Vorzugsorientierung der Kristallite, wie diese in der diskontinuierlichen Schwärzung der einzelnen Interferenzlinien zutage trat. Aus der Anwesenheit von Intensitätsmaxima im Äquator der Linien (2)=(110), (4)=(200), (8)=(220) und (10)=(310) ging nämlich hervor, daß eine [100]-Richtung mit grober Annäherung parallel zu der Drahtachse verlief: dies machte eine Reflexion einer Oktaederebene im Bereich des schmalen Films unmöglich. Zuzufolge dieser Vorzugsorientierung und überdies zufolge der nicht über den ganzen Film gleichen Schleierschwärzung konnte einer Betrachtung der relativen Intensitäten der übrigen Linien kaum ein Wert beigelegt werden.



6,39, während die Dichte von  $\alpha$ -Zirkon bei Zimmertemperatur 6,52<sup>1)</sup> beträgt.<sup>2)</sup>

Es wurden auch noch einige Aufnahmen gemacht im Zusammenhang mit dem Auftreten von Hystereseeerscheinungen, welche nach den Ergebnissen von ZWIKKER's Untersuchung beim Übergang der  $\beta$ -Modifikation in die  $\alpha$ -Modifikation auftreten. Auch andere Tatsachen weisen darauf hin. So wurde uns von Dr. J. H. DE BOER aus dem hiesigen Laboratorium mitgeteilt, daß z. B. präparierte Zirkonstäbe (deren Präpariertemperatur weit oberhalb des Übergangspunktes liegt), welche rasch abgekühlt waren, viel „härter“ sind als Stäbe, bei welchen die Temperaturabnahme langsam stattgefunden hat. Derartige harte Stäbe können aber durch nachheriges Erhitzen auf Rotglut wieder weich gemacht werden. Weiter fanden VOGEL und TONN (l. c.), daß auch die Kristallitstruktur, wie diese aus geätzten Schliffen hervorgeht, bei von 1200° C abgeschreckten und bei von dieser Temperatur langsam abgekühlten Zirkonprobestücken, verschieden ist: nur im letzteren Fall lassen die Schliffe die Anwesenheit der  $\alpha$ -Modifikation in der Form von Nadeln deutlich erkennen. In beiden Fällen zeigten die Röntgenaufnahmen jedoch nur das Diagramm der  $\alpha$ -Modifikation. Letztere Aussage können wir bestätigen, denn auch von uns wurde unabhängig von der Art und Weise der Vorbehandlung bei Zirkonpräparaten, deren Temperatur unter dem Übergangspunkt lag, immer nur die Anwesenheit der  $\alpha$ -Modifikation konstatiert. So war dies z. B. der Fall für zwei dünne Zirkondrähte, wovon der eine bis zum Durchschmelzen geglüht wurde, während der andere von wenig unterhalb des Schmelzpunktes an langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt wurde.

Daß jedoch, wie schon VOGEL und TONN in ihrer Arbeit hervorheben, die schönen, öfters sechseckigen Zirkonkristalle, welche nach dem Aufwachsverfahren von Dr. DE BOER hergestellt werden, als Pseudomorphosen nach den primär entstandenen Kristallen von  $\beta$ -Zirkon aufgefaßt werden müssen, konnte röntgenographisch in ver-

<sup>1)</sup> J. H. DE BOER u. J. D. FAST, Z. anorg. u. allg. Chem. 187 (1930), 208.

<sup>2)</sup> Zufolge der starken Schleierung der Aufnahmen, wodurch besonders die Linien höchster Ordnung fast immer unerkennbar waren, haben wir die Zelldimensionen des  $\alpha$ - und des  $\beta$ -Zirkons in der Nähe des Übergangspunktes nicht mit genügender Genauigkeit bestimmen können, um über die Volumänderung beim Übergang der einen Modifikation in die andere eine Aussage machen zu können.

schiedenen Fällen unzweideutig festgestellt werden; denn es wurde gefunden, daß solche Kristalle fast immer zu mehr oder weniger Vorzugsorientierung aufweisenden Vielkristallaufnahmen Anlaß gaben und also Einkristallnatur nur vortäuschen.<sup>1)</sup>

#### Zusammenfassung

Die Kristallstruktur der oberhalb 862° C stabilen  $\beta$ -Modifikation des Zirkons wurde röntgenographisch festgelegt. Sie ist kubisch-raumzentriert mit zwei Atomen in einer Elementarzelle mit Kante  $a = 3,61 \text{ \AA}$  bei einer Temperatur wenig oberhalb des Übergangspunktes. Eine Röntgenkamera für die Herstellung von Drehaufnahmen von im Vakuum oder in einem beliebigen Gas glühenden Drähten wird beschrieben.

Außer Herrn J. C. M. BASART möchte der Verfasser auch Herrn P. C. LOUWERSE danken für seine Mitarbeit bei der Herstellung und Berechnung der Aufnahmen.

<sup>1)</sup> (Zusatz bei der Korrektur.) Ähnliches tritt nach einer vor kurzem erschienenen interessanten Arbeit von G. WASSERMANN [Metallwirtschaft II (1932), 61] bei Kobalt auf. In diesem Falle sind die verschiedenen Kristalle, welche aus einem Mutterkristall der einen Modifikation kubisch flächenzentriert entstehen, zufolge des bestimmten Schiebungsvorganges, welcher diese in die andere Modifikation (hexagonal dichtest gepackt) überführen kann, gesetzmäßig zueinander orientiert.

**Eindhoven** (Holland), *Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken*, 8. Januar 1932.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Januar 1932.



## Über die Pufferwirkung von Wolframatlösungen

VON WALTER QVIST UND ALMAR LUND

Mit 2 Figuren im Text

In den letzten Jahren ist eine ziemlich große Aufmerksamkeit der Frage nach den Reaktionen gewidmet, die bei vorsichtigem Zusatz einer verdünnten Säure zu einer Natriumwolframatlösung stattfinden, wobei die Lösung klar bleibt und keine Wolframsäure sich ausflockt. In dieser Hinsicht sind besonders die Untersuchungen von JANDER<sup>1)</sup> und seinen Mitarbeitern zu nennen. Durch Diffusionsversuche, optische Absorptionsmessungen, konduktometrische und thermometrische Titrationen hat der genannte Forscher gezeigt, daß in den mit einer verdünnten Säure versetzten Lösungen Aggregationsreaktionen stattfinden, wodurch neue, wolframreichere Anionen entstehen. Zu demselben Ergebnis, wonach verdünnte Salzsäure aus einer Wolframatlösung die Wolframsäure nicht unmittelbar in Freiheit setzt, sondern hierbei zuerst alkaliärmere und wolframreichere Zwischenprodukte entstehen, sind auch viele andere Forscher gekommen, wie DUMANSKI und BUNTIN<sup>2)</sup> durch Bestimmung der Leitfähigkeit angesäuerter Natriumwolframatlösungen sowie LOTTERMOSER, RIEDEL und BRETSCHNEIDER<sup>3)</sup> durch konduktometrische Titration einer n/10-Natriumwolframatlösung mit einer n/10-Salzsäure. Wirklich systematische Untersuchungen über die Abhängigkeit des  $p_H$ -Wertes von der Zusammensetzung einer Wolframatlösung sind vor allem von MALAPRADE<sup>4)</sup> für saure Lösungen bis zu der Zusammensetzung  $(WO_3)_4 \cdot Na_2O$  sowie von BRITTON<sup>5)</sup> ausgeführt worden. Der letztgenannte Forscher benutzte eine Lösung von  $WO_3$  in einem Überschuß von Natronlauge

<sup>1)</sup> Vgl. H. SCHULZ u. G. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. **162** (1927), 141; G. JANDER, D. MOJERT u. TH. ADEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **180** (1929), 129; G. JANDER u. W. HEUKESHOVEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **187** (1930), 60.

<sup>2)</sup> A. DUMANSKI u. A. BUNTIN, Chem. Zbl. **1926** II, 2279.

<sup>3)</sup> A. LOTTERMOSER, W. RIEDEL u. O. BRETSCHNEIDER, Z. Elektrochem. **36** (1930), 183.

<sup>4)</sup> M. L. MALAPRADE, Ann. Chim. [10] **11** (1929), 159.

<sup>5)</sup> H. TH. S. BRITTON, Journ. chem. Soc. London **1927**, 147. Vgl. auch H. TH. S. BRITTON u. W. L. GERMAN, Journ. chem. Soc. London **1930**, 1249.

und bestimmte elektrometrisch die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung bei verschiedenen Zusätzen von Salzsäure. Der  $p_H$ -Wert fiel hierbei anfangs rasch, bis der Alkaliüberschuß vollständig neutralisiert war und die Lösung demnach nur  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  und  $\text{NaCl}$  enthielt, dann langsamer, bis die zugefügte Salzsäure etwa der Hälfte des Wolframats entsprach, und schließlich bei weiterem Zusatz von Salzsäure wieder schneller.

Bei einigen jodometrischen Titrationen, wobei Lösungen von Natriumwolframat ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) mit einem Gehalt von Kaliumjodid und Kaliumjodat zu gewissem Zwecke mit wachsenden Mengen von  $n/10$ -Schwefelsäure versetzt wurden, wurde gefunden, daß kein freies Jod entstand. Da Wasserstoffionen, wenigstens in Gegenwart von überschüssigem Natriumthiosulfat, noch bei der Konzentration  $p_H = 7$  aus einem Gemisch von Jodid und Jodat Jod frei machen<sup>1)</sup>, deutete die genannte Beobachtung darauf hin, daß die Wasserstoffionenkonzentration einer Natriumwolframatlösung sogar bei ziemlich großen Zusätzen einer stark dissoziierten Säure sich unter dem genannten Wert hält. Eine Wolframatlösung übt folglich eine sehr starke Pufferwirkung gegen etwaige Steigerungen der Wasserstoffionenkonzentration aus.

Das Vorstehende stimmt mit den oben erwähnten Untersuchungen sehr gut überein. Es läßt sich denken, daß diese für die spezielle Wolframatchemie sehr interessante Frage durch die genannte Pufferwirkung auch bei der Lösung verschiedener Probleme aus dem Gebiete der analytischen Chemie Bedeutung bekommen könnte. Dieser Umstand veranlaßte einige neue Versuchsreihen, um noch näher teils die Abhängigkeit der Wasserstoffionenkonzentration von der Konzentration einer Natriumwolframatlösung, teils die Veränderungen einer mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuerten Natriumwolframatlösung von konstantem  $\text{WO}_3$ -Gehalt auszuforschen. Sieht man von dem für das Ergebnis wahrscheinlich ziemlich bedeutungslosen Gehalt von Chlorid oder Sulfat ab, so erhält man mithin im letztgenannten Falle die Abhängigkeit des  $p_H$ -Wertes von dem Alkali-gehalt des Wolframats bei unveränderter Gesamtmenge von  $\text{WO}_3$  in der Lösung.

Das Ergebnis der ausgeführten Messungen wird in dem nachfolgenden experimentellen Teil wiedergegeben. Was die Abhängigkeit der Wasserstoffionenkonzentration von der Konzentration einer neu-

<sup>1)</sup> Vgl. I. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse, 2. Aufl., 2. Teil, S. 411 (Berlin 1931).



tralen Natriumwolframatlösung betrifft, geht aus der Tabelle 2 hervor, daß, wenn die Wolframatkonzentration von 0,03 zu 0,3 Mol oder von 1,0 g zu 10 g  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  in 100 cm<sup>3</sup> Lösung steigt, so ändert sich die Wasserstoffionenkonzentration nur von  $\text{p}_\text{H} = 7,55$  zu  $\text{p}_\text{H} = 8,35$ . Man kann also mit Leichtigkeit unter Verwendung des Natriumwolframats Lösungen genau bestimmter Wasserstoffionenkonzentration innerhalb des in vielen Hinsichten interessanten Gebiets um  $\text{p}_\text{H} = 8$  herstellen, was vielleicht verschiedene Anwendungen in der analytischen Chemie finden kann. Als Beispiel mag nur die Möglichkeit erwähnt werden, unter Verwendung einer einzigen Substanz bequem Standardlösungen für colorimetrische Analysen im genannten  $\text{p}_\text{H}$ -Gebiete herzustellen. Bei der Benutzung des Natriumwolframats zu dem genannten Zwecke, muß man jedoch darauf achten, daß der Alkaligehalt des Wolframats nicht das Verhältnis  $\text{WO}_3:\text{Na}_2\text{O} = 1,00$  übersteigt, denn schon geringe Mengen von freiem Alkali geben sich durch eine starke Steigerung des  $\text{p}_\text{H}$ -Wertes zu erkennen. Hat man dagegen bei einer nötig befundenen Neutralisation eine etwas zu große Säuremenge zugefügt, ist dieses weniger gefährlich, denn kleine Zusätze von Säuren üben, wie aus der Tabelle 1 näher hervorgeht, einen sehr geringen Einfluß auf die Wasserstoffionenkonzentration einer neutralen Natriumwolframatlösung aus.

Hinsichtlich angesäuerter Natriumwolframatlösungen geht aus der Tabelle 3 hervor, daß die Wasserstoffionenkonzentration solcher Lösungen eine sehr große Unempfindlichkeit sogar gegen ziemlich bedeutende Zusätze einer stark dissoziierten Säure zeigt. Bei einer Steigerung des Verhältnisses  $\text{WO}_3:\text{Na}_2\text{O}$  von 1,00 zu 1,20 sinkt nämlich der  $\text{p}_\text{H}$ -Wert nur um ungefähr 0,4 Einheiten, etwa gleich viel bei allen untersuchten Wolframatkonzentrationen. Die Wolframatlösungen üben hierdurch eine sehr starke Pufferwirkung aus, was möglicherweise auch eine praktische Anwendung finden kann, wenn auch eine Anwendung in der physiologischen Chemie voraussichtlich dadurch eingeschränkt wird, daß die Natriumwolframatlösungen Eiweißstoffe<sup>1)</sup> und lösliche Calciumsalze ausfällen und außerdem eine große Geneigtheit haben, mit verschiedenen Stoffen Komplexverbindungen zu geben.

Zu dem Obengenannten bezüglich der Möglichkeit, mit Hilfe von Natriumwolframat Lösungen bestimmter Wasserstoffionenkonzentration herzustellen, kann noch hinzugefügt werden, daß man, wie die Tabelle 3 zeigt, das zugängliche  $\text{p}_\text{H}$ -Gebiet noch mehr erweitern kann,

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. O. FOLIN u. H. WU, Chem. Zbl. 1920 IV, 459.

wenn man den benutzten Natriumwolframatlösungen Salzsäure oder Schwefelsäure zufügt. Vielleicht kann auch die letztgenannte Tatsache eine Anwendung finden; dies ist aber von geringerem Interesse, denn man kennt ja auch viele andere Verfahren, mit Hilfe von zwei verschiedenen Substanzen eine Lösung bestimmter Wasserstoffionenkonzentration herzustellen.

### Experimenteller Teil

#### Benutzte Substanzen

Die Versuche wurden mit drei verschiedenen Substanzen ausgeführt, und zwar mit zwei, bei verschiedenen Gelegenheiten erhaltenen Präparaten von „Natriumwolframat krist. mit Analysenschein“ der Firma Riedel-de Haën, im folgenden „de Haën I“ und „de Haën II“ genannt, sowie mit einem Präparat „Natriumwolframat pro analysi“ der Firma E. Merck. Die Lösungen wurden mit ausgekochtem, destilliertem Wasser hergestellt. Die elektrometrischen Messungen wurden mit strömender Wasserstoffelektrode ausgeführt, deren Potentialdifferenz gegen eine normale Kaliumchlorid-Kalomelektrode gemessen wurde.

Wenn die Wasserstoffionenkonzentration für 0,15-molare Lösungen, was  $5 \text{ g Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  in  $100 \text{ cm}^3$  Lösung entspricht, der genannten drei Präparate bestimmt wurde, wurden ziemlich verschiedenartige Werte erhalten. Da man die Ursache hierzu wahrscheinlich in einer geringen Alkalität wenigstens in zwei der vorliegenden Präparate zu suchen hatte, wurde eine Versuchsreihe mit Lösungen der genannten Stärke ausgeführt, zu denen man teils kleine Mengen Salzsäure oder Schwefelsäure, teils ein wenig Alkali zugefügt hatte. Das Ergebnis dieser Versuche geht aus der Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1

pH in 0,15 m-Natriumwolframatlösungen

In $100 \text{ cm}^3$ der Lösung findet sich		Der pH-Wert des Präparates		
n/10-HCl oder $\text{H}_2\text{SO}_4$ in $\text{cm}^3$	n/10-NaOH in $\text{cm}^3$	de Haën I	de Haën II	E. Merck
—	2,0	—	11	11
—	—	8,23	9,5	9,8
0,50	—	—	8,19	8,74
1,0	—	—	8,12	8,59
2,0	—	—	8,09	8,11
2,5	—	—	—	8,06
4,0	—	7,97	8,02	8,01
10,0	—	7,93	—	7,94



Die in der Tabelle angeführten Versuchsergebnisse bestätigen völlig die gemachte Annahme, denn schon bei kleinen Zusätzen einer Säure zu den Lösungen stimmten die Wasserstoffionenkonzentrationen sämtlicher untersuchten Präparate sehr gut überein. Es kann noch erwähnt werden, daß ein Zusatz von  $2,5 \text{ cm}^3$   $n/10\text{-HCl}$  zu  $100 \text{ cm}^3$  einer  $0,15\text{-molaren}$  Lösung  $0,2\%$  freiem Alkali in dem untersuchten Wolframat entspricht. Aus der Tabelle geht jedoch hervor, daß die in zwei Präparaten vermutete geringe Alkalität noch kleiner ist.

Die Abhängigkeit der Wasserstoffionenkonzentration von der Konzentration einer Natriumwolframatlösung

Die betreffenden Versuche wurden mit den Präparaten „de Haën II“ und „E. Merck“ ausgeführt. Da diese beiden Präparate ein wenig freies Alkali enthielten, wurden sie zuerst mit kleinen Mengen  $n/10\text{-HCl}$  versetzt. Bei dem Präparate „E. Merck“ wurden so  $5,0 \text{ cm}^3$   $n/10\text{-HCl}$  für  $10 \text{ g Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  und bei dem Präparate „de Haën II“  $4,0 \text{ cm}^3$   $n/10\text{-HCl}$  für dieselbe Natriumwolframatmenge zugefügt. Die Versuchsergebnisse gehen aus der Tabelle 2 und der Fig. 1 hervor:

Tabelle 2

Die Abhängigkeit des  $p_H$ -Wertes von der Konzentration der Natriumwolframatlösungen

$\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$		Der $p_H$ -Wert des Präparates	
$\text{g}/100 \text{ cm}^3$	Molarität	de Haën II	E. Merck
1	0,030	7,55	7,55
2	0,061	7,75	7,77
5	0,152	8,09	8,06
10	0,303	8,35	8,36

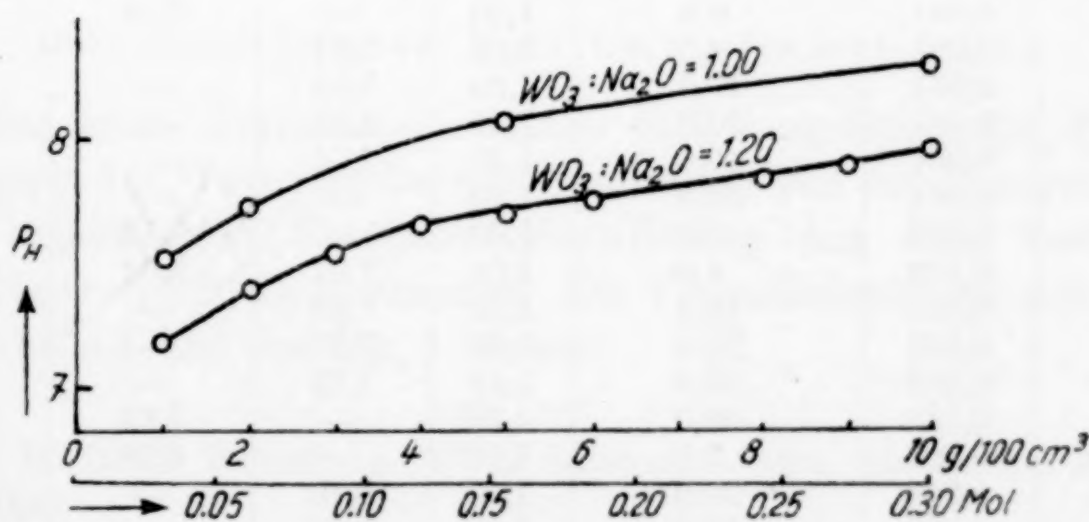


Fig. 1

Die Wasserstoffionenkonzentration  
angesäuerter Natriumwolframatlösungen

Diese Versuche wurden mit den Präparaten „de Haën I“, „de Haën II“ und „E. Merck“ ausgeführt. Hierbei wurde entweder festes Natriumwolframat gewogen und in etwas Wasser gelöst oder auch ein bestimmtes Volumen einer konzentrierten Natriumwolframatlösung ausgemessen, worauf die gewünschte Menge  $n/10\text{-HCl}$  oder  $n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$  zugefügt wurde und das Gemisch mit ausgekochtem destilliertem Wasser zu  $50\text{ cm}^3$  verdünnt wurde. Hierdurch wurde die Gesamtmenge von  $\text{WO}_3$  in der Lösung bei verschiedenen Säurezusätzen konstant gehalten. Die Versuchsergebnisse gehen aus der Tabelle 3 und der Fig. 2 hervor. Bei der Berechnung des in der Tabelle angegebenen Verhältnisses  $\text{WO}_3:\text{Na}_2\text{O}$  ist Rücksicht nur auf diejenige  $\text{Na}_2\text{O}$ -Menge genommen, die zurückbleibt, wenn man annimmt, daß die zugefügte, stark dissoziierte Säure ihre äquivalente Alkalimenge in Anspruch genommen hat.

Die neutralen und schwach angesäuerten Lösungen waren farblos. Wenn das Verhältnis  $\text{WO}_3:\text{Na}_2\text{O}$  sich 1,20 näherte, nahmen sie jedoch eine etwas gelbliche Farbe an.

Tabelle 3  
 $\text{pH}$ -Wert angesäuerter Natriumwolframatlösungen

$\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$		$n/10\text{-HCl}$ oder $n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$ in $100\text{ cm}^3$ Lösung in $\text{cm}^3$	$\text{WO}_3:$ $\text{Na}_2\text{O}$	Der $\text{pH}$ -Wert des Präparates		
$\text{g}/100\text{ cm}^3$	Molarität			de Haën I	de Haën II	E. Merck
1	0,030	0	1,00	7,50	—	—
1	0,030	0,4	1,00	—	7,55	—
1	0,030	2,0	1,03	7,33	7,36	—
1	0,030	4,0	1,07	7,32	7,33	—
1	0,030	10,0	1,20	—	—	7,19
1	0,030	20,0	1,49	6,92	—	—
1	0,030	40,0	2,93	5,3	—	—
2	0,061	0,8	1,00	—	7,75	—
2	0,061	4,0	1,03	7,61	—	—
2	0,061	10,0	1,09	7,52	—	—
2	0,061	20,0	1,20	7,38	—	7,43
2	0,061	40,0	1,49	7,14	—	—
2	0,061	50,0	1,70	—	—	7,06
5	0,152	1,0	1,00	—	8,12	—
5	0,152	4,0	1,01	7,97	8,02	8,01
5	0,152	10,0	1,03	7,93	—	7,94
5	0,152	20,0	1,07	7,87	—	7,87
5	0,152	40,0	1,15	7,73	—	7,77
5	0,152	50,0	1,20	—	7,73	7,72
10	0,303	2,0	1,00	—	8,38	—
10	0,303	20,0	1,03	8,19	—	—
10	0,303	50,0	1,09	8,07	—	—
10	0,303	75,0	1,14	8,04	8,04	—
10	0,303	100,0	1,20	—	7,97	—



Zum Vergleich mit den in der Tabelle 3 angeführten Zahlen, kann erwähnt werden, daß BRITTON und GERMAN<sup>1)</sup> für eine hinsichtlich des  $\text{WO}_3$ -Gehaltes etwa 0,04-molare Lösung mit dem Verhältnis

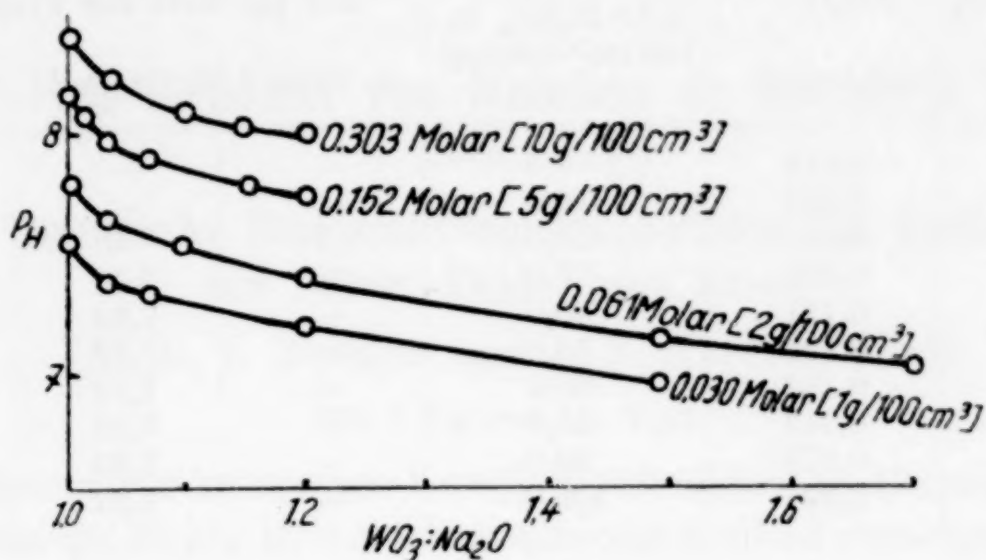


Fig. 2

$\text{WO}_3:\text{Na}_2\text{O} = 1,33$  den  $\text{pH}$ -Wert 7,30 gefunden haben, während man aus der Fig. 2 für eine solche Lösung den Wert  $\text{pH} = \text{etwa } 7,2$  berechnen kann.

Bezüglich der am stärksten sauren, 1%igen Lösung mit der Wasserstoffionenkonzentration  $\text{pH} = 5,3$  kann noch erwähnt werden, daß diese Lösung während des Versuches eine blaue Farbe annahm. Dieselbe Beobachtung hat auch BRITTON<sup>2)</sup> gemacht bei  $\text{pH}$ -Bestimmungen stärker saurer Natriumwolframatlösungen mit Wasserstoffelektrode, und zwar nimmt der genannte Forscher an, daß man es hier mit einer beginnenden Reduktion zu tun hat.

#### Die Abhängigkeit der Wasserstoffionenkonzentration von der Konzentration einer angesäuerten Natriumwolframatlösung

Eine letzte Versuchsreihe wurde noch ausgeführt, um die Abhängigkeit der Wasserstoffionenkonzentration von der Konzentration einer angesäuerten Natriumwolframatlösung mit dem Verhältnis  $\text{WO}_3:\text{Na}_2\text{O} = 1,20$  zu bestimmen. Die Versuchsergebnisse gehen aus der Tabelle 4 und der Fig. 1 hervor:

<sup>1)</sup> H. TH. S. BRITTON u. W. L. GERMAN, Journ. chem. Soc. London 1930, 1252.

<sup>2)</sup> H. TH. S. BRITTON, Journ. chem. Soc. London 1927, 147.

Tabelle 4

Die Abhängigkeit des  $p_H$ -Wertes von der Konzentration angesäuerter Natriumwolframatlösungen mit  $WO_3 : Na_2O = 1,20$

$Na_2WO_4 + 2H_2O$		n/10-HCl oder n/10- $H_2SO_4$ in 100 $cm^3$ -Lösung in $cm^3$	Der $p_H$ -Wert des Präparates		
g/100 $cm^3$	Molarität		de Haën I	de Haën II	E. Merck
0,5	0,015	5,0	—	—	6,95
1	0,030	10,0	—	—	7,19
2	0,061	20,0	7,38	—	7,43
3	0,091	30,0	—	7,56	7,56
4	0,121	40,0	—	7,68	7,65
5	0,152	50,0	—	7,73	7,72
6	0,182	60,0	—	7,78	—
8	0,243	80,0	—	7,87	—
9	0,273	90,0	—	7,92	—
10	0,303	100,0	—	7,97	—

**Abo**, Chemisch-technisches Institut der Akademie, Januar 1932.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Januar 1932.



## Die Affinität von Metallen zu Schwefel

II. Mitteilung<sup>1)</sup>

### Thermische Dissoziationsgleichgewichte der Sulfide von Silber, Kupfer und Arsen

Von E. V. BRITZKE und A. F. KAPUSTINSKY<sup>2)</sup>

Mit 8 Figuren im Text

Während wir in unserer bereits veröffentlichten Mitteilung I die Ergebnisse der durch Messung von Gleichgewichten zwischen Wasserstoff und den Schwefelmetallen nach dem Gasstromverfahren ausgeführten Untersuchungen der Affinität von Metallen zu Schwefel dargelegt haben, betrifft die vorliegende Abhandlung drei sich auf verschiedene Verfahren stützende Versuche. Deshalb beginnen wir auch hier mit einer kurzen Schilderung der Untersuchungsverfahren.

#### A. Verfahren mit einer semipermeablen Membran

Damit das chemische Gleichgewicht eines Schwefelmetalls mit Wasserstoff als solches unter Ausschluß der Gefahr einer Gleichgewichtsverschiebung während des Versuchs gemessen werden konnte, haben wir unter Nutzbarmachung der Eigenschaft von erhitztem Platin, Wasserstoff hindurchdiffundieren zu lassen und für andere Gase undurchlässig zu bleiben<sup>3)</sup>, einen besonderen Apparat konstruiert, der das Messen eines Reaktionsgleichgewichts vom Typus



gestattet.

Die Aufgabe besteht im Messen von  $K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}}$ . Unser Apparat (vgl. Fig. 1) besteht aus einem Quarzgefäß (I), in das eine bestimmte

<sup>1)</sup> Mitteilung I, vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. **194** (1930), 323.

<sup>2)</sup> Aus dem russischen Manuskript übersetzt von E. KRONMANN.

<sup>3)</sup> Diese Eigenschaft wurde bekanntlich bereits von L. LÖWENSTEIN, Z. phys. Chem. **54** (1906), 707; H. VON WARTENBERG, Z. phys. Chem. **56** (1906), 526; K. v. FALKENSTEIN, Z. phys. Chem. **68** (1910), 270; **72** (1910), 113; G. PREUNER, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 279 für die Untersuchung des thermischen Zerfalls von Wasserstoffverbindungen  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$  usw. nutzbar gemacht.

Menge des zu untersuchenden Sulfids gebracht wird. Der ganze Apparat wird mit Wasserstoff gefüllt und bis auf die erforderliche hohe Temperatur erhitzt, worauf sich nach kurzer Zeit das Gleichgewicht einstellt. Der Gesamtdruck im Apparat ist dem atmosphärischen plus eine durch

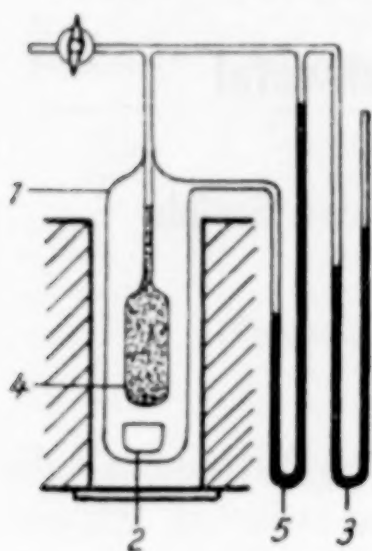


Fig. 1

das angeschlossene Manometer (3) angezeigte Korrektur auf die Druckdifferenz innerhalb und außerhalb des Apparats gleich. Im erhitzten Reaktionsgefäß befindet sich eine Platinbirne (4). Infolge der Leichtigkeit, mit der Wasserstoff durch erhitztes Platin hindurchdringt, stellt sich innerhalb und außerhalb der Birne (4) im Apparat (1) gleicher Partialdruck von  $H_2$  ein. Das Differentialmanometer (5) gibt die Druckdifferenz zwischen der Birne und dem Apparat, folglich also den Schwefelwasserstoffdruck an. Durch Vorversuche haben wir

festgestellt, daß ein vollständiger Ausgleich des Wasserstoffdrucks innerhalb der Birne und im Apparat sich unter unseren Versuchsbedingungen im Laufe von 2—2½ Stunden einstellt, wogegen aber unsere sämtlichen Versuche bedeutend mehr Zeit in Anspruch nahmen, welcher Umstand jegliche Zweifel über die Einstellung eines Gleichgewichts ausschließt.

#### B. Dampfdichtebestimmungsverfahren

Die Dissoziation von Arsensulfiden konnte weder auf dem Wege der Untersuchung eines Gleichgewichts mit Wasserstoff noch durch direkte Messung der Dissoziationsspannung bestimmt werden. Das erste Verfahren wird durch die äußerst leichte Reduzierbarkeit der Sulfide auch bei niedrigen Temperaturen ausgeschlossen. Die Analyse eines Gasgemisches, das geringe Mengen Wasserstoff neben bedeutend größeren Mengen Schwefelwasserstoff enthält, kann bekanntlich nicht ausreichend genau sein. Fernerhin fehlen im Gebiete dieser niedrigen (um 500—600° C) Temperaturen Messungen der Dissoziation von  $H_2S$ ; eine Extrapolation der über 700° gemessenen Daten bis in dieses Gebiet hinein würde bedeutende Fehler mit sich bringen.

Einer direkten Messung der Dissoziationsspannung stehen hier Schwierigkeiten im Wege infolge ganz bedeutender Dampfspannungen der Substanz und auch infolge der durch die Verschiedenartigkeit der Zerfallsprodukte herbeigeführten Kompliziertheit der Rechnung: bei Temperaturen unterhalb der Siedepunkte der Arsensulfide liegen als



Zerfallsprodukte  $\text{As}_2\text{S}_2$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{S}_8$ ,  $\text{S}_6$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{As}_4$ ,  $\text{As}_2$  und möglicherweise auch polymerisierte Sulfide vor. Hier stößt man wiederum auf das Fehlen von Daten über die Dissoziation von  $\text{H}_2\text{S}$  bei diesen Temperaturen.

Wir wählten also das von V. MEYER<sup>1)</sup>, H. BILTZ<sup>2)</sup> und W. NERNST<sup>3)</sup> für den Bereich hoher Temperaturen ausgebildete Verfahren von V. MEYER, wobei wir die Versuche bei Atmosphärendruck und bei Temperaturen oberhalb der Siedepunkte der Sulfide von Arsen (750° bis 1150° C) ausführten. Um die Möglichkeit zu haben, eine eventuelle Sublimation der Substanz in die kälteren Apparateteile beobachten zu können, benutzten wir einen kleinen Apparat nach V. MEYER aus geschmolzenem Quarzglas. Mit Hilfe einer elektromagnetischen Vorrichtung wurde in den Apparat ein kleines Röhrchen mit der Substanz hineingebracht und hernach sofort das Volumen des entwickelten Dampfes mit Hilfe eines Mikrovolumometers (kalibrierte Thermometerkapillare mit einem mit Schwefelsäure angefeuchteten Quecksilbertropfen), wie in der zitierten Arbeit von W. NERNST, gemessen.

### C. Gasstromverfahren

Die vor den Versuchen zur Ausbildung des Verfahrens A begonnenen Messungen von  $\text{Cu}_2\text{S}$  wurden nach dem von uns in Mitteilung I ausführlich geschilderten Gasstromverfahren ausgeführt.

Bei allen Untersuchungen haben wir als Heizapparate Platinwiderstandsöfen und als Temperaturmeßgeräte vor jedem Versuche, wie in Mitteilung I angegeben, geeichte Platin-Platinrhodiumthermoelemente benutzt.

#### 1. Silbersulfid

Das Silbersulfid wurde durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von chemisch reinem Silbernitrat mit Schwefelwasserstoff gewonnen, sorgfältig mit Wasser gewaschen, im  $\text{CO}_2$ -Strom bei 150° getrocknet und hernach zwecks Entfernung überschüssigen Schwefels und zwecks beginnender Reduktion zum Metall bei 350—400° C im Wasserstoffstrom im Laufe einer Stunde erhitzt.

Nach T. JAEGER und H. KLOOSTER<sup>4)</sup> bildet das System Silber-Silbersulfid zwei Phasen, wenn der Silbergehalt nicht über 10% hoch ist. Bei ausreichend hohen Temperaturen, und zwar oberhalb 905°,

<sup>1)</sup> V. MEYER, Ber. 12 (1879), 1112.

<sup>2)</sup> H. BILTZ u. V. MEYER, Z. phys. Chem. 4 (1889), 249.

<sup>3)</sup> W. NERNST, Z. Elektrochem. 9 (1903), 622.

<sup>4)</sup> F. JAEGER u. H. v. KLOOSTER, Z. anorg. Chem. 78 (1912), 252.

stellen diese Phasen eine an Ag gesättigte  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Lösung und eine sich mit dieser nicht mischende gesättigte Lösung von  $\text{Ag}_2\text{S}$  in Ag, beides flüssig, dar. Die durch eine Reihe von Forschern festgestellte Konstanz des Verhältnisses  $\frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}}$  in der mit dem kondensierten System bei den Versuchen zur Bestimmung des Gleichgewichts zwischen Silbersulfid und Wasserstoff koexistierenden Gasphase beweist ebenfalls, daß der gegebene Stoff aus zwei Phasen besteht: dies folgt aus dem von W. GIBBS gegebenen Kriterium der heterogenen Gleichgewichte.

Die im Temperaturbereiche zwischen  $900^\circ$  und  $1100^\circ \text{C}$  angestellten Versuche zeigten, daß sich bei einer jeden Temperatur ein bestimmter Schwefelwasserstoffdruck im Reduktionsgemisch einstellt. Wir begnügten uns mit dem Aufrechterhalten einer Druckkonstanz bei konstanter Temperatur im Laufe von 30—40 Minuten.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Das  $+$ -Zeichen bedeutet, daß sowohl in dem einen, wie auch im anderen Manometer das Quecksilberniveau im rechten Schenkel (vgl. Fig. 1) höher als dasjenige im linken war. Einer jeden Tabelle folgen die Gleichgewichtskonstanten für die angegebene Reaktion sowie die wie in Mitteilung I berechnete Dissoziationsspannung von Silbersulfid.

Tabelle 1

Versuche mit  $\text{Ag}_2\text{S}$

Versuch 1.

Verlauf der Druckänderungen bei  $t = 912^\circ \text{C}$

Atmosphärendruck = 756 mm Hg

Vom Versuchs- beginn  Min.	Niveau- differenz im linken Manometer	Niveaudifferenz im rechten Manometer (Atmosphären- druck abzüglich Wasserstoffdruck im Apparat) mm Hg	Vom Versuchs- beginn  Min.	Niveau- differenz im linken Manometer	Niveaudifferenz im rechten Manometer (Atmosphären- druck abzüglich Wasserstoffdruck im Apparat) mm Hg
0	— 12	+97	125	+ 113	0
5	+ 12	+75	140	+ 116	— 2
20	+ 35	+59	155	+ 122	— 7
35	+ 52	+46	170	+ 125	—10
50	+ 68	+36	190	+ 127	—14
65	+ 79	+21	210	+ 127	—16
80	+ 93	+15	230	+ 128	—28
95	+101	+ 9	250	+ 127	—28
110	+107	+ 4	270	+ 127	—28

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = 127 \text{ mm Hg}$$

$$p_{\text{H}_2} = 756 - 28 = 728 \text{ mm Hg}$$

$$Kp = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}} = 0,1745$$

$$p_{\text{S}_2} = 4,302 \cdot 10^{-5} \text{ atm.} = 0,03269 \text{ mm Hg}$$



Tabelle 1 (Fortsetzung)

## Versuch 2

Verlauf der Druckänderungen bei  $t = 957^{\circ}\text{C}$ 

Atmosphärendruck = 756,1 mm Hg

Vom Versuchs- beginn Min.	Niveau- differenz im linken Manometer mm Hg	Niveau- differenz im rechten Manometer mm Hg	Vom Versuchs- beginn Min.	Niveau- differenz im linken Manometer mm Hg	Niveau- differenz im rechten Manometer mm Hg
0	+ 23	+129	180	+ 124	+ 21
30	+ 75	+ 99	210	+ 129	+ 11
60	+113	+ 83	225	+ 129	—
90	+133	+ 61	240	—	+ 11
120	+140	+ 49	245	+ 129	+ 11
150	+129	+ 37			

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = 129 \text{ mm Hg}$$

$$p_{\text{H}_2} = 756,1 + 11,0 = 767,1 \text{ mm Hg}$$

$$Kp = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}} = 0,1682$$

$$p_{\text{S}_2} = 7,644 \cdot 10^{-5} \text{ atm.} = 0,05811 \text{ mm Hg}$$

## Versuch 3

Verlauf der Druckänderungen bei  $t = 994^{\circ}\text{C}$ 

Atmosphärendruck = 747,5 mm Hg

Vom Versuchs- beginn Min.	Niveau- differenz im linken Manometer mm Hg	Niveau- differenz im rechten Manometer mm Hg	Vom Versuchs- beginn Min.	Niveau- differenz im linken Manometer mm Hg	Niveau- differenz im rechten Manometer mm Hg
0	+ 79	+14	150	+ 128	— 63
30	+ 91	— 9	165	+ 125	— 75
60	+ 98	—25	180	+ 125	— 71
90	+108	—40	195	+ 125	— 71
120	+122	—52	210	+ 125	— 71

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = 125 \text{ mm Hg}$$

$$p_{\text{H}_2} = 747,5 - 71 = 676,5 \text{ mm Hg}$$

$$Kp = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}} = 0,1848$$

$$p_{\text{S}_2} = 1,572 \cdot 10^{-4} \text{ atm.} = 0,1195 \text{ mm Hg}$$

Tabelle 1 (Fortsetzung)

## Versuch 4

Verlauf der Druckänderungen bei  $t = 1067^{\circ}\text{C}$ 

Atmosphärendruck = 744,4 mm Hg

Vom Versuchs- beginn Min.	Niveau- differenz im linken Manometer mm Hg	Niveau- differenz im rechten Manometer mm Hg	Vom Versuchs- beginn Min.	Niveau- differenz im linken Manometer mm Hg	Niveau- differenz im rechten Manometer mm Hg
0	+ 74	+ 23	135	+ 152	— 42
15	+ 81	+ 19	150	+ 155	—
30	+ 105	— 6	165	+ 157	— 44
45	+ 124	— 20	180	—	— 48
60	+ 148	— 33	195	+ 157	— 50
90	—	—	200	+ 157	— 50
105	+ 150	— 49	—	—	—

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = 157 \text{ mm Hg}$$

$$p_{\text{H}_2} = 744,4 - 50 = 694,4 \text{ mm Hg}$$

$$Kp = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}} = 0,2261$$

$$p_{\text{S}_2} = 5,995 \cdot 10^{-4} \text{ atm.} = 0,4556 \text{ mm Hg}$$

Fig. 2 stellt eine Gegenüberstellung unserer Versuchsergebnisse mit denjenigen anderer Forscher dar. Auf der Ordinatenachse sind

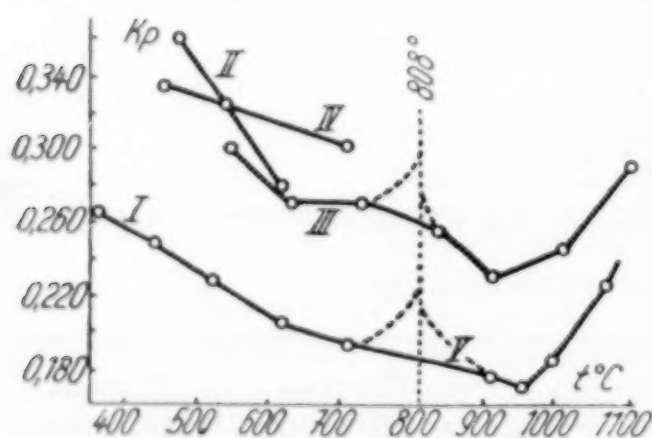


Fig. 2

die Gleichgewichtskonstanten, auf der Abszissenachse die Temperaturen in Grad Celsius aufgetragen. Kurve I stellt die Daten von PELABON<sup>1)</sup>, Kurve II die von KEYES und FELSING<sup>2)</sup>, Kurve III die von JELLINEK und ZAKOWSKY<sup>3)</sup>, Kurve IV die von WATANABE<sup>4)</sup> und zuletzt Kurve V die unseren dar.

Der Zeichnung ist zu entnehmen, daß unsere Daten ganz zufriedenstellend mit den von PELABON durch ein statistisches Verfahren gewonnenen übereinstimmen. Demgegenüber stimmen die Angaben von KEYES und FELSING, WATANABE und JELLINEK und ZAKOWSKY miteinander überein, weichen aber von denen von PELABON und von den unseren ab.

<sup>1)</sup> PELABON, Ann. chim. phys. **25** (1902), 365.

<sup>2)</sup> F. KEYES u. FELSING, Journ. Am. Chem. Soc. **42** (1920), 246.

<sup>3)</sup> K. JELLINEK u. J. ZAKOWSKY, Z. anorg. u. allg. Chem. **142** (1925), 1.

<sup>4)</sup> WATANABE zitiert nach Chem. Zbl. 1930, I, 161.



Die durch Abschrecken des dem Gleichgewicht entsprechenden Gasgemisches ausgeführten Gleichgewichtsmessungen müssen in der Regel den wahren Werten gegenüber ein wenig übertriebene Gleichgewichtskonstanten ergeben. Dies ist darauf zurückzuführen, daß ein einwandfreies Abschrecken nicht ausführbar ist. Das Abkühlen dauert einen meßbaren Zeitabschnitt, während dessen das Gleichgewicht verschoben werden kann; die während der Versuchstemperatur im Gleichgewichtszustand koexistierenden Schwefel und Wasserstoff treten beim Abkühlen miteinander in Verbindung, was zu einer Vergrößerung von  $p_{\text{H}_2\text{S}}$  einerseits, wie auch zu einer Verkleinerung von  $p_{\text{H}_2}$  andererseits, d. h. zu einer Vergrößerung von  $K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}}$  führt.

Eine diesem Prozeß entgegenwirkende Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  auf das Metall findet nicht mehr statt, da das Abschrecken nicht im Reaktionsbereich sondern im Füllrohr in Abwesenheit des Metalls stattfindet. Dies bildet wahrscheinlich die Ursache der allzu hohen Daten der angeführten Forscher. Die Angaben von PELABON scheinen uns am genauesten zu sein. Leider enthält seine Arbeit nur den Hinweis, daß er ein statisches Verfahren benutzte, ohne nähere Angaben über die Abschreckungsbedingungen und Ausmaße der Apparatur. Alle übrigen Forscher wählten die dynamische Methode (mit Ausnahme von KEYES und FELSING; eine erschöpfende Kritik ihrer Arbeit mit Angaben über mögliche Fehlerquellen wurde von JELLINEK und ZAKOWSKY gegeben); PARRAVANO und MALQUORI<sup>1)</sup>, die die Dissoziation von  $\text{Ag}_2\text{S}$  dynamisch nach dem Reduktionsgleichgewicht mit Graphit zu  $\text{CS}_2$  gemessen haben, gelangten, wahrscheinlich aus demselben Grund, zu allzu hohen Werten der Dissoziationsspannung von  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

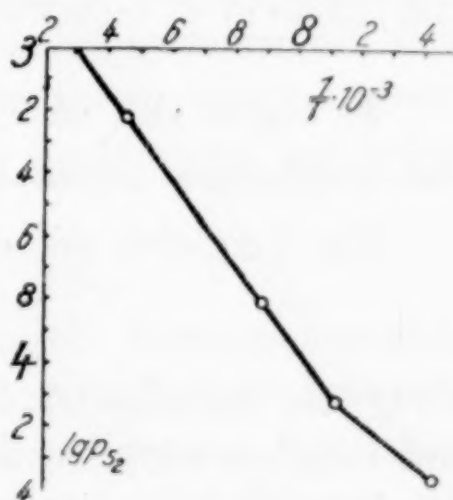


Fig. 3

Die erhaltenen Werte ermöglichen es,  $K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}}$  und die Dissoziationsspannung für eine jede der Versuchstemperaturen zu bestimmen, wobei  $\lg p_{\text{S}_2}$  als Funktion von  $1/T$  eine ganz deutliche Gerade (Fig. 3) bildet, außerhalb deren sich nur ein der niedrigsten Temperatur entsprechender Punkt befindet. Dem Diagramm ist zu ent-

<sup>1)</sup> N. PARRAVANO u. MALQUORI, Chem. Zbl. 1928, I, 970.

nehmen, daß die Abhängigkeit der Dissoziationsspannung von  $\text{Ag}_2\text{S}$  von der Temperatur der Gleichung

$$\lg p_{\text{S}_2} = \frac{-Q}{4,571 T} + b \quad (1)$$

entspricht, woraus folgt, daß  $Q = 59800$  ist.

Tabelle 2 enthält für  $\lg P_{\text{S}_2}$  die sowohl nach den Versuchen, wie auch nach Formel (1) berechneten Werte, und ferner auch die Differenz zwischen den beiden.

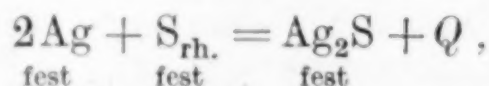
Tabelle 2

$T$ abs. in °C	$\frac{1}{T}$	$\lg Kp =$ $\lg \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}}$	$\lg Kp =$ $\lg \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{S}_2}^{1/2}}$	$\lg p_{\text{S}_2}$ in atm.	$p_{\text{S}_2}$ in mm	$\lg p_{\text{S}_2}$ berechnet in atm.	Differenz zwi- schen den Ver- suchsergebnissen u. der Rechnung
1185	$0,844 \cdot 10^{-3}$	- 0,75820	1,42498	- 4,36636	0,03269	- 4,49	—
1230	$0,813 \cdot 10^{-3}$	- 0,77417	1,28413	- 4,11660	0,05711	- 4,11	+ 0,01
1267	$0,789 \cdot 10^{-3}$	- 0,73330	1,16848	- 3,80352	0,1195	- 3,79	+ 0,01
1340	$1,746 \cdot 10^{-3}$	- 0,64570	0,96541	- 3,22222	0,4556	- 3,23	- 0,01

Es ergibt sich also:

Schwefelärmere Phase +  $(\text{S}_2)$  = schwefelreichere Phase + 59800 cal.

Ein Vergleich mit der Reaktion



wo  $Q$  die kalorimetrisch gefundene Wärmetönung bedeutet, würde erst möglich sein, wenn die Bildungswärme der fraglichen schmelzflüssigen Phase aus festem Schwefelsilber und festem Silber bekannt wäre. Da dies vorläufig nicht der Fall ist, muß auf eine Berechnung verzichtet werden.

Die Affinität von Silber zu Schwefel wird also hier, wie auch für alle anderen Sulfide als

bestimmt.  $A = - R T \ln K_p = - 4,571 T \lg p_{\text{S}_2}$

Tabelle 3 enthält die derart für verschiedene Temperaturen berechneten Werte für die Affinität von Silber zu zweiatomigem Schwefel.

Tabelle 3

$T$ abs. in °C . . . . .	1185	1230	1267	1340
Freie Energie des Prozesses in cal/Äquivalent $\text{S}_2$ . . . . .	23650	23140	22030	19730



## 2. Arsensulfide

(Gemeinsam mit L. G. TSCHENZOWA)

Über die Dampfdichten von  $\text{As}_2\text{S}_3$  liegen bis jetzt in der Literatur keine Angaben vor. Die Dampfdichten von  $\text{As}_2\text{S}_2$  haben als erste E. SZARWASY und C. MESSINGER<sup>1)</sup> im Temperaturbereich zwischen  $450^\circ$  und  $1200^\circ\text{C}$  bestimmt. Da ihre Angaben auf eine bedeutende Polymerisation von  $\text{As}_2\text{S}_2$  hinweisen, was aber den Beobachtungen über die Leichtigkeit des Zerfalls von Realgar widerspricht, sind sie zu bezweifeln. Die Verfasser machen keine Angaben über ihre Versuchsbedingungen, was eine Prüfung der möglichen Fehlerquellen ausschließt. Es ist bloß anzunehmen, daß sie mit allzu großen Einwaagen und sicher mit undurchsichtigen Porzellanapparaten experimentierten, was eine unbeachtete Sublimation der Substanz ermöglicht haben kann; die Temperaturen wurden sehr ungenau gemessen, da ja in den neunziger Jahren noch keine Präzisionspyrometrie existiert hat.

Der von uns verwendete durchsichtige Apparat (vgl. die Methodik) und auch das genaue Pyrometer ermöglichen es, die angeführten Fehlerquellen zu meiden. Wir erlaubten uns infolgedessen auf Grund unserer, denjenigen von SZARWASY und MESSINGER widersprechenden Daten eine Reihe von thermodynamischen Rechnungen aufzustellen.

A. Versuche mit  $\text{As}_2\text{S}_2$ 

Das Arsendisulfid wurde von uns durch Zusammenschmelzen stöchiometrischer Mengen chemisch reinen metallischen Arsens von Kahlbaum und frisch destillierten Schwefels gewonnen. Das Erhitzen wurde in einem dickwandigen Rohre aus schwer schmelzbarem Glase in Stickstoffatmosphäre bei  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  vorgenommen. Das gewonnene Sulfid wurde langsam — 1 oder 2 Tage — im Vakuum (Evakuierung durch Ölpumpe) bei  $300\text{--}320^\circ\text{C}$  umsublimiert, wobei das Sublimat aus einer ziemlich großen Menge reiner glänzender Realgarkristalle von tiefroter Farbe bestand. Wiederholte Analysen des Präparats ergaben einen As-Gehalt von  $70,18\%$  (berechnet:  $70,04\%$ ). Die Abweichung von der Theorie —  $0,1\%$  — ist ganz annehmbar.

Mit diesem Präparat wurden Versuche vorgenommen, deren Ergebnisse in Tabelle 4 zusammengefaßt worden sind. Die Volumina

<sup>1)</sup> E. SZARWASY u. C. MESSINGER, Ber. 30 (1897), 1344.

wurden mit einer Genauigkeit von  $0,002 \text{ cm}^3$  abgelesen, was bei einem Gesamtvolumen von der Größenordnung  $1,5 \text{ cm}^3$  eine Genauigkeit von  $\pm 0,1\%$  ergibt. Das abgelesene Volumen wurde auf die übliche Art auf die Normalbedingungen reduziert und die Dampfdichte gegen Wasserstoff nach der Formel

$$D_H = \frac{\text{Einwaage}}{\text{Normalvol.} \times n\text{-H}_2\text{-Dichte}}$$

berechnet.

Tabelle 4

Vers.-Nr.	Ofentemperatur in $^{\circ}\text{C}$	Einwaage in g	Normalvolum in $\text{cm}^3$	Dichte gegen Wasserstoff	Dissoziationsgrad in $\%$
1	755	0,01093	1,0143	120,6	—
2	760	0,00718	0,7282	110,4	—
3	781	0,00869	0,9103	106,88	—
4	830	0,00746	0,925	90,32	32,92
5	838	0,00980	1,224	89,66	34,46
6	907	0,00707	1,033	76,61	68,57
7	975	0,00932	1,4078	74,11	77,38
8	996	0,00839	1,378	68,16	93,6
9	1076	0,00800	1,425	62,85	100

Fig. 4 gibt die Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur an.

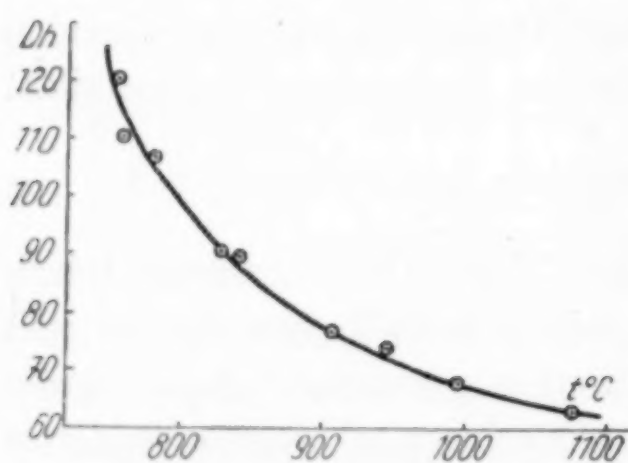


Fig. 4

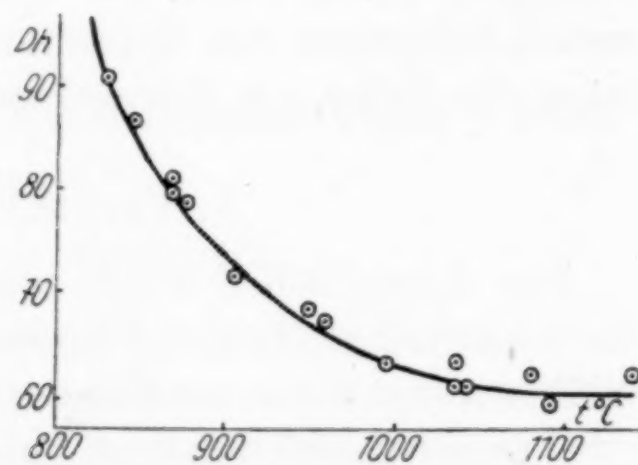


Fig. 5

#### Versuche mit $\text{As}_2\text{S}_3$

Das Arsentrisulfid wurde durch langsames Fällen mit Wasserstoff einer heißen Lösung von chemisch reinem KAHLBAUM'schem Arsen-trioxyd in chemisch reiner Salzsäure gewonnen. Das Reaktionsprodukt wurde chlorfrei gewaschen und getrocknet und wies als hellgelbes Auringmentpulver einen As-Gehalt von  $60,02\%$  (berechnet  $60,92\%$ ) auf.

Die Versuchsergebnisse werden in Tabelle 5 zusammengestellt, während Fig. 5 die Abhängigkeit der Dampfdichte von der Temperatur wiedergibt.



Tabelle 5

Versuchs-Nr.	Temperatur in °C	Einwaage in g	Normalvolum in cm <sup>3</sup>	Dichte gegen Wasserstoff
1	830	0,01280	1,5768	90,88
2	846	0,00930	1,2014	86,66
3	868	0,01323	1,8297	80,95
4	868	0,01216	1,7106	79,58
5	877	0,00906	1,2900	78,62
6	906	0,00802	1,2464	72,03
7	950	0,0103	1,679	68,68
8	959	0,01075	1,7813	67,56
9	995	0,00914	1,6132	63,43
10	1036	0,01069	1,9508	61,35
11	1036	0,01294	2,3374	63,42
12	1042	0,01213	2,2176	61,24
13	1080	0,00699	1,2574	62,23
14	1091	0,00996	1,8669	59,72
15	1140	0,01056	1,8984	62,27

Wie in unserer früheren Arbeit bereits<sup>1)</sup> angegeben, sind bei unseren sämtlichen Versuchstemperaturen die Schwefelmolekeln praktisch zweiatomig — nur wenn der auf den Schwefel ausgeübte Druck 1000 mm Hg übertrifft, kann die Polymerisation als komplizierender Faktor in Erscheinung treten [vgl. PREUNER und SCHUPP].<sup>2)</sup> Beim Arsen sind aber die Verhältnisse komplizierter.

Wie PREUNER und BROCKMOELLER<sup>3)</sup> angeben, variieren die Partialdrucke verschiedener Arsenmodifikationen je nach der Temperatur und dem Gesamtdruck von Arsen, insbesondere aber im Temperaturbereiche unserer Versuche. Dies folgt ganz deutlich aus der von MELLOR<sup>4)</sup> gemachten Zusammenstellung der Bestimmungen von PREUNER.

Eine Dissoziationsrechnung nach der üblichen Formel

$$\alpha = \frac{D - d}{(n - 1)d}$$

ist also nicht möglich, da  $n$  eine Variable, und zwar eine Funktion sowohl der Temperatur wie auch des Drucks darstellt.

Für die Berechnung der Dissoziationsgrade von Realgar benutzten wir die Daten von PREUNER und BROCKMOELLER über die Gleichgewichte der verschiedenen Arsenmolekeln. Durch Interpolation gelangten wir zu Abhängigkeitskurven der Partialdrucke von  $\text{As}_4$ ,  $\text{As}_2$

<sup>1)</sup> E. BRITZKE u. A. KAPUSTINSKY, l. c.

<sup>2)</sup> G. PREUNER u. W. SCHUPP, Z. phys. Chem. 68 (1910), 129.

<sup>3)</sup> G. PREUNER u. J. BROCKMOELLER, Z. phys. Chem. 81 (1913), 129.

<sup>4)</sup> J. W. MELLOR, A treatise on inorganic Chemistry Vol. IX, 1927.

und As vom Gesamtdruck bei einer jeden unserer Versuchstemperaturen. Mit Hilfe dieser Kurven suchten wir diejenigen Mischungen von  $\text{As}_4$ ,  $\text{As}_2$ , As, S und  $\text{As}_2\text{S}_2$  auf, deren durchschnittliches Molekulargewicht der zweifachen Dichte gegen Wasserstoff jedes unserer Versuchsergebnisse entsprach.

Zur Klärung führen wir als Beispiel den Versuch Nr. 8 mit  $\text{As}_2\text{S}_2$  an.

Wir nehmen an, daß in unserem Versuch der Gesamtdruck von Arsen 275 mm beträgt. Die Partialdrucke von  $\text{As}_4$ ,  $\text{As}_2$  und As müssen entsprechend den interpolierten Angaben von PREUNER gleich 187, 70 und 19 sein. Der Partialdruck des durch Dissoziation von  $\text{As}_2\text{S}_2$  unter Befreiung von Arsen vom Gesamtdruck 276 gebildete Schwefel beträgt  $p_{\text{S}_2} = p_{\text{As}_4} + p_{\text{As}_2} + 2p_{\text{As}} = 453$  mm.

Summe der Partialdrucke von Schwefel und den sämtlichen Arsenpolymeren beträgt  $453 + 276 = 729$  mm. Die Differenz zwischen dem atmosphärischen Drucke und 729 mm, d. h.  $760 - 729 = 31$  mm, macht offenbar der Dampfdruck von Realgar aus. Der Zusammensetzung des Gasgemisches bei gegebener Temperatur entsprechen also: 31 mm  $\text{As}_2\text{S}_2 + 453$  mm  $\text{S}_2 + 19$  mm As + 70 mm  $\text{As}_2 + 187$  mm  $\text{As}_4$ .

Eine Überschlagsrechnung ergibt für ein ähnliches Gemisch das mittlere Molekulargewicht 136,32, woraus sich die Dichte gegen Wasserstoff zu  $D_{\text{H}} = 68,16$  ermitteln läßt, was der von uns experimentell gefundenen genau entspricht. Im gegebenen Falle wurde absichtlich ein Beispiel gewählt, in dem die Rechnung genau mit dem Versuchsergebnis übereinstimmt. Gewöhnlich müssen einige kleinere oder größere als die experimentellen Werte ausprobiert werden, ehe man zur richtigen Einschätzung der Zusammensetzung des Gasgemisches gelangt. Tabelle 6 enthält die von uns wie oben berechneten Zahlen über die Zusammensetzung des dem Gleichgewicht entsprechenden Gasgemisches bei unseren Versuchstemperaturen und beim Druck von 1 at. Die Zusammensetzung ist in Partialdrucken (Millimeter Hg) der Bestandteile ausgedrückt.

Tabelle 6

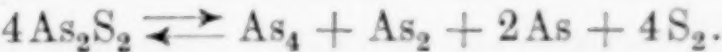
Vers.- Nr.	Temp. in °C	Partialdrucke mm Hg				
		$\text{As}_2\text{S}_2$	$\text{S}_2$	$\text{As}_4$	$\text{As}_2$	As
4	830	430,0	211,0	94,0	22,0	4,0
5	838	417,5	220,0	98,0	22,0	4,0
6	907	171,0	373,0	162,0	44,0	10,0
7	945	119,0	407,0	167,0	55,0	12,0
8	996	31,0	453,0	187,0	70,0	19,0



Wir sind der Meinung, daß in den Versuchen Nr. 1—3 die Dissoziation noch nicht eingesetzt hat, da das nach den Dichtebestimmungen berechnete mittlere Molekulargewicht dem theoretischen des Disulfids gleich ist oder es noch übertrifft.

Nach den Zahlen der Tabelle 6 haben wir auch den Dissoziationsgrad des  $\text{As}_2\text{S}_2$  in Prozenten (vgl. letzte Spalte der Tabelle 7) berechnet.

Der Zerfall von Realgar erfolgt nach der Gleichung



Die Zerfallskonstante muß also nach der Gleichung

$$Kp = \frac{p_{\text{As}_4} \cdot p_{\text{As}_2} \cdot p_{\text{As}}^2 \cdot p_{\text{S}_2}^4}{p_{\text{As}_2\text{S}_2}^4 \cdot 760^4}$$

zu berechnen sein, in der  $p_{\text{As}_4}$ ,  $p_{\text{As}_2}$  usw. jeweils den in Tabelle 6 angeführten und durch Division durch 760 in Atmosphären ausgedrückten entsprechenden Partialdruck von  $\text{As}_4$ ,  $\text{As}_2$  usw. bezeichnet.

Die auf obige Art berechneten Werte für  $\lg Kp$  sind der Tabelle 7 zu entnehmen.

Tabelle 7

Vers.-Nr.	$t^\circ$ in $^\circ\text{C}$	$T^\circ\text{K}$ in $^\circ\text{C}$	$\frac{1}{T}$	$\lg Kp$ gefunden	$\lg Kp$ berechnet	Differenz
8	996	1269	$7,880 \cdot 10^4$	- 0,18984	- 0,1	- 0,08
7	945	1219	$8,204 \cdot 10^4$	- 3,26564	- 2,4	- 0,9
6	907	1180	$8,490 \cdot 10^4$	- 4,31543	- 4,6	+ 0,2
5	838	1111	$9,001 \cdot 10^4$	- 8,34831	- 8,1	- 0,2
4	830	1103	$9,066 \cdot 10^4$	- 8,51041	- 8,6	+ 0,1

Aus Fig. 6 ist ersichtlich, daß die Abhängigkeit des  $\lg Kp$  von  $1/T$  ganz zufriedenstellend durch eine Gerade veranschaulicht werden kann. Eine graphische Extrapolation bis zu den Schnittpunkten mit den Ordinatenachsen führt uns zu der Gleichung:

$$\lg \frac{p_{\text{S}_2}^2 p_{\text{As}_4} p_{\text{As}_2} p_{\text{As}}^2}{p_{\text{As}_2\text{S}_2}^4} = - \frac{312900}{T} + 53,8.$$

Die Zahlen der Tabelle 7 beweisen, daß die Rechnungsergebnisse obiger Gleichung mit denjenigen der direkten Versuchsergebnisse ausreichend gut übereinstimmen.

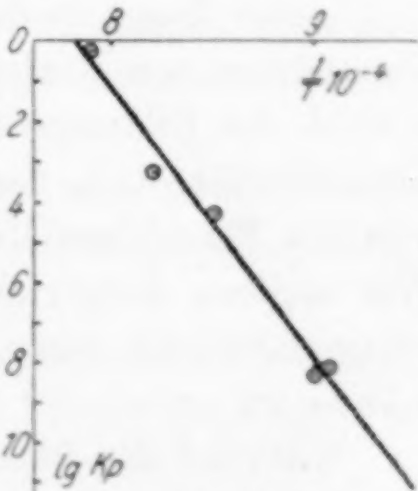
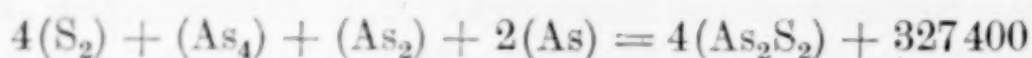


Fig. 6

Aus dieser Gleichung folgt, daß bei Zimmertemperatur ( $T = 300^\circ$   
 $t = 27^\circ \text{C}$ )  $Q_p = 327400 \text{ cal}$  ist,



aber

$$Q_v = Q_p - \Delta n R T = 327400 - 4 \cdot 1,985 \cdot 300$$

und folglich  $Q_v = 352000 \text{ cal}$ .

Da uns der Wärmeeffekt der Bildung von Arsendisulfid aus festem Arsen und festem Schwefel interessiert, so müssen wir zurückgreifen zur:

1. Bildungswärme von  $\text{As}_4$  aus  $\text{As}_2$  und  $\text{As}_2$  aus  $\text{As}$  [gefunden von PREUNER und BROCKMOELLER.<sup>1)</sup>]

2. Sublimationswärme von festem Arsen in vieratomiges [berechnet von S. HORIBA<sup>2)</sup>] und

3. Verwandlungswärme von rhombischem Schwefel in zweiatomigen (vgl. Mitteilung I).

Unter Berücksichtigung des ersten Satzes der Thermodynamik gelangen wir zu den Gleichungen

$$\begin{aligned} 4(\text{As}_2\text{S}_2) &= (\text{As}_4) + (\text{As}_2) + 2(\text{As}) + 4(\text{S}_2) && - 325000 \\ 2(\text{As}_4) &= 8[\text{As}] && + 2 \cdot 33600 \\ 2(\text{As}_2) &= (\text{As}_4) && + 25000 \\ 2(\text{As}) &= (\text{As}_2) && + 38000 \\ 4(\text{S}_2) &= 8[\text{S}]_{\text{rhomb.}} && + 4 \cdot 29500 \\ 4(\text{As}_2\text{S}_2) &= 8[\text{As}] + 8[\text{S}]_{\text{rhomb.}} && - 76800 \end{aligned}$$

oder

$$2[\text{As}] + 2[\text{S}]_{\text{rhomb.}} = (\text{As}_2\text{S}_2) \quad + 19,2 \text{ kcal.}$$

Leider liegen in der Literatur keine Angaben über die Sublimationswärme von Realgar vor, was die Möglichkeit einer Berechnung sowohl der Bildungswärme von festem Realgar wie auch der Reaktionsaffinität, d. h. der Affinität für ein heterogenes System, wie es von uns für andere Metallsulfide ausgeführt worden ist, ausschließt. Wir stellten demzufolge Versuche zur Untersuchung der Dampfspannungskurve von  $\text{As}_2\text{S}_2$  für die Bestimmung der Sublimationswärme an.

Während die Berechnung der Dissoziation von  $\text{As}_2\text{S}_2$  unter Zuhilfenahme der einfachen Regeln der physikalischen Chemie und

<sup>1)</sup> G. PREUNER u. J. BROCKMOELLER l. c.

<sup>2)</sup> S. HORIBA, Z. phys. Chem. **106** (1923), 295.



Stöchiometrie ausgeführt werden konnte, sind für  $\text{As}_2\text{S}_3$  derartige Berechnungen nicht ausführbar. Wir haben es nämlich hier mit einem aus  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_2$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{As}_4$ ,  $\text{As}_2$  und  $\text{As}$  bestehenden Gleichgewichtsgemenge zu tun, in welchem Falle aber infolge Anwesenheit einer neuen Komponente  $\text{As}_2\text{S}_3$ , über deren Konzentration in Gegenwart von  $\text{As}_2\text{S}_2$  keine Annahmen gemacht werden können, die Angaben über die Gleichgewichte der Arsenmodifikation nicht mehr ausreichen.

Infolgedessen ist für die Dissoziation von Auripigment nur eine annähernde, sich auf den Vergleich des theoretischen Molekulargewichts mit dem experimentell gefundenen stehende Schätzung möglich. Sie zeigt, daß die Dissoziation des Trisulfids im Temperaturbereiche zwischen  $800^\circ$  und  $1100^\circ\text{C}$  erfolgen muß, d. h. unter Bedingungen, die nur wenig von denjenigen des thermischen Zerfalls des Disulfids abweichen, das Trisulfid ist allenfalls eine verhältnismäßig weniger stabile Verbindung als das Disulfid.

### 3. Kupfersulfür

(Gemeinsam mit R. A. NEISCHUL)

Das Kupfersulfür wurde durch Schwefelwasserstofffällung einer mit Schwefelsäure angesäuerten, siedend heißen Lösung von chemisch reinem Kupfersulfat gewonnen. Der auf einem Glasfilter gesammelte und mit essigsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser gewaschene Niederschlag wurde im Trockenschranke bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet und hernach als grünes Pulver in einem Rosetiegel mit Schwefelblumen im Wasserstoffstrome bei dunkler Rotglut geglüht. Es entstand ein schwarzblaues kristallinisches Pulver. Wiederholte Analysen ergaben einen den stöchiometrischen übertreffenden Kupfergehalt, was auf die Anwesenheit von dem für unsere Reaktion unschädlichen elementaren Metall hinweist.

Der Phasenregel gemäß ist die Existenz von zwei Bodenkörpern eine notwendige Bedingung für das Bestehen eines Gleichgewichts.

Aus dem Schmelzdiagramm  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}$  von E. HEYN und O. BAUER<sup>1)</sup> folgt, daß unterhalb  $1067^\circ$  gerade nur zwei feste Phasen  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{Cu}$  vorliegen.

Eine Zusammenfassung unserer Versuchsergebnisse enthält Tabelle 8.

<sup>1)</sup> E. HEYN u. O. BAUER, Z. Metallk. 3 (1906), 76.

Tabelle 8

Versuchs- nummer	Temperatur in °C	Versuchsdauer	Gas- geschwindigkeit cm <sup>3</sup> /Min.	$\frac{V_{H_2S}}{V_{H_2}} = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}}$
1	731	40	8,9	$0,8 \cdot 10^{-3}$
2	731	65	6,5	$1,0 \cdot 10^{-3}$
3	731	75	5,1	$0,9 \cdot 10^{-3}$
4	731	100	4,3	$1,3 \cdot 10^{-3}$
5	731	135	3,0	$1,5 \cdot 10^{-3}$
			0	$1,5 \cdot 10^{-3}$
6	836	63	6,9	$2,1 \cdot 10^{-3}$
7	836	120	3,2	$2,3 \cdot 10^{-3}$
8	836	245	1,7	$2,4 \cdot 10^{-3}$
			0	$2,6 \cdot 10^{-3}$
9	875	30	14,6	$1,8 \cdot 10^{-3}$
10	875	50	9,3	$2,2 \cdot 10^{-3}$
11	875	60	7,3	$2,5 \cdot 10^{-3}$
12	875	65	6,7	$2,5 \cdot 10^{-3}$
13	875	95	1,7	$2,9 \cdot 10^{-3}$
			0	$3,0 \cdot 10^{-3}$

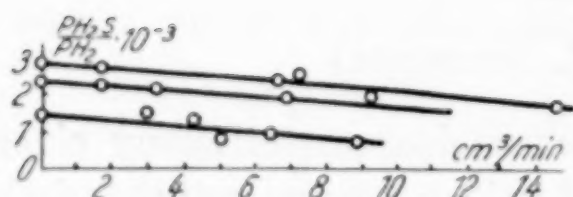


Fig. 7

(Für einen jeden Versuch wurde eine frische Substanzeinwaage verwendet.)

Die graphische Darstellung der gegenseitigen Abhängigkeit zwischen

der Gasgeschwindigkeit und  $\frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}}$

ergibt eine Gerade (Fig. 7), auf Grund deren der wahre Wert von  $K'_p = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}}$  beim Nullwert der Gasgeschwindigkeit berechnet werden kann; diese Werte enthält auch Tabelle 9.

Tabelle 9

Dampfspannung von S<sub>2</sub> über Cu<sub>2</sub>S

$T$ abs. °C	$\frac{1}{T}$	$\lg Kp' = \lg \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}}$	$\lg Kp = \lg \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2S} \cdot p_{S_2}^{1/2}}$	$\lg p_{S_2}$ in atm.	$\lg p_{S_2}$ ber. nach der Formel	Dif- ferenz
1004	$0,996 \cdot 10^{-3}$	- 2,824	+ 2,132	- 9,912	- 10,03	- 0,12
1109	$0,902 \cdot 10^{-3}$	- 2,602	+ 1,694	- 8,592	- 8,059	- 0,00
1148	$0,871 \cdot 10^{-3}$	- 2,523	+ 1,553	- 8,152	- 7,92	+ 0,23

Die nach den Versuchsergebnissen berechneten Dampfspannungen von zweiatomigem Schwefel über festem Kupfer oder den Dissoziationsgrad von Cu<sub>2</sub>S stellten wir in Tabelle 9 zusammen.



Fig. 8 stellt die Abhängigkeit des  $\lg p_{S_2}$  von  $1/T$  dar. Wie aus der Zeichnung ersichtlich, wird diese Abhängigkeit im Temperaturbereich unserer Versuche durch eine Gerade dargestellt. Durch das Fortsetzen derselben bis zu den Schnittpunkten mit den Ordinatenachsen gelangen wir zur Gleichung

$$\lg p_{S_2} = \frac{15290}{T} + 5,20.$$

Die angeführte Formel stimmt gut mit unseren Versuchsergebnissen überein (vgl. Spalten 5, 6, 7), wonach für die Reaktion  $2[Cu] + (S_2) = [Cu_2S]$  ist.

$$Q = R T^2 \frac{d \ln K}{d T} = -4,571 A = 69910 \text{ cal.}$$

Die freie Energie des Prozesses wurde berechnet nach der Formel

$$A = -R T \ln K_p = -4,571 T \lg P_{S_2}.$$



Fig. 8

Tabelle 10  
Affinität von einwertigem Kupfer zu Schwefel

Temp. abs. . . . .	1004°	1109°	1148°
Freie Energie des Prozesses in cal/Äquivalent . . .	45490	43560	42770

Wir haben bereits die Dissoziationswärme von  $Cu_2S$  in Kupfer und zweiatomigen Schwefel berechnet. Für den Übergang zur Bildung von Kupfersulfür aus dem Metall und rhombischem Schwefel muß die Verwandlungswärme von  $S_2$  in  $S_{rhomb.}$  mit berücksichtigt werden,

woraus folgt  $(S_2) = 2[S]_{rhomb.} + 29500 \text{ cal,}$

$$4[Cu] + (S_2) = 2[Cu_2S] + 69910 \text{ cal}$$

$$2[S]_{rhomb.} = (S_2) - 29500 \text{ cal}$$

$$2[Cu] + [S]_{rhomb.} = [Cu_2S] + \frac{69910 - 29500}{2} = 20205 \text{ cal oder } 20,2 \text{ kcal.}$$

Nach den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN<sup>1)</sup> wurde die Bildungswärme von  $Cu_2S$  auf indirektem Wege von THOMSEN zu 18,26 und auf direktem von v. WARTENBERG zu 19,0 cal bestimmt.

Unsere Angaben bestätigen und erweitern in Richtung niedriger Temperaturen also diejenigen von JELLINEK<sup>2)</sup> über die Dissoziations-

<sup>1)</sup> 3000 bzw. 3300 cal vgl. LANDOLT u. BÖRNSTEIN, Phys. Chem. Tabellen Bd. II, S. 1533, Berlin 1923.

<sup>2)</sup> Vgl. Fußnote 3, S. 100.

spannung von  $\text{Cu}_2\text{S}$  und veranlassen, die von v. WARTENBERG gefundene Bildungswärme für wahrscheinlicher zu erachten als diejenige von THOMSEN.

#### Zusammenfassung

1. Mit einem neuen (direkten) Verfahren zur Untersuchung der Gleichgewichte von Metallsulfiden mit Wasserstoff wurden Versuche zur Bestimmung des Gleichgewichts zwischen Wasserstoff und Silbersulfid ausgeführt und die Dissoziationsspannungen, maximale Arbeit und Wärmeeffekt der Bildung von  $\text{Ag}_2\text{S}$  im Temperaturbereiche 912° bis 1067° C berechnet.

2. Auf Grund von unseren nach dem klassischen Gasstromverfahren im Temperaturbereich 730—875° C angestellten Versuchen wurden ähnliche Berechnungen für  $\text{Cu}_2\text{S}$  ausgeführt.

3. Nach dem Verfahren von V. MEYER und W. NERNST wurden die Dampfdichten von  $\text{As}_2\text{S}_3$  im Bereich 830—1140° C und von  $\text{As}_2\text{S}_2$  im Bereich 755—1075° C bestimmt und auf Grund dessen sowohl die Dissoziationsgrade wie auch die Konstanten des Dissoziationsgleichgewichts und die Bildungswärme von  $\text{As}_2\text{S}_2$  berechnet.

Wir halten es für eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. W. BILTZ für einige wertvolle Hinweise unseren Dank auszusprechen.

*Moskau, Institut für angewandte Mineralogie, Thermisches Laboratorium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Dezember 1931.



## Binäre Systeme: Nitrate von Metallen der zweiten Gruppe des periodischen Systems und Wasser. I. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

Von A. SIEVERTS und W. PETZOLD

Mit 4 Figuren im Text

Bei einer Untersuchung des reziproken Salzpaares  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}^1$ ) zeigte sich, daß das binäre System  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$  unzureichend bekannt war. Unter der beachtlichen Anzahl von Angaben über das Magnesiumnitrat befindet sich nur ein Versuch, seine Gleichgewichtsverhältnisse in wäßriger Lösung systematisch zu behandeln<sup>2)</sup>, während im übrigen gelegentliche Beobachtungen mitgeteilt werden oder das Ziel der Arbeit auf die Herstellung definierter Hydrate beschränkt war. Eine Durchsicht der Literatur ergab ähnliche Verhältnisse bei den Nitraten des Berylliums, des Zinks und des Cadmiums. Besser bekannt sind die binären Systeme von Wasser mit den Nitraten der Erdalkalimetalle.

Die Arbeit befaßt sich mit einer systematischen Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse Lösung-feste Phase bei den erwähnten Nitraten. Zur Bestätigung der gefundenen festen Phasen wurden einige Druck-Konzentrations-Diagramme bei 30° aufgenommen. Um Wiederholungen zu vermeiden, soll zunächst das für alle Salze Gemeinsame: der Apparat, die Arbeitsweise und die Methode der Hydratentwässerung besprochen werden. Anschließend enthält der zweite Teil dieser Abhandlung die am Magnesiumnitrat gewonnenen Ergebnisse. Die an den übrigen Nitraten ausgeführten Messungen werden später veröffentlicht werden.

### Apparate und Ausführung der Versuche

Die Herstellung der Lösungen erfolgte in Thermostaten entweder durch Rühren abgemessener Mengen Salz und Wasser oder durch Abkühlen ungesättigter Lösungen bis zur Abscheidung der festen Phase.

<sup>1)</sup> A. SIEVERTS u. H. MÜLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. 189 (1930), 241; A. SIEVERTS u. E. L. MÜLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. 200 (1931), 305.

<sup>2)</sup> R. FUNK, Z. anorg. Chem. 20 (1899), 393; Ber. 32 (1899), 99.

Unterhalb  $0^{\circ}$  diente als Thermostat ein größerer Weinholdbecher, als Badflüssigkeit Aceton, das durch Kohlensäureschnee auf jede erforderliche Temperatur gebracht werden konnte. Die Lösungen befanden sich in BECKMANN'schen Gefriergefäßen und wurden mittels eines magnetisch bewegten Platinrührers durchgemischt. Zum Teil kamen Lösungen von bekanntem Gehalt zur Anwendung, deren Gefrierpunkt beobachtet wurde (die Unterkühlungen betrugen dabei maximal  $1,5^{\circ}$ ), zum Teil wurden Lösungen von annähernd bekannter Zusammensetzung bis zur Abscheidung fester Phase abgekühlt und dann bei konstanter Temperatur rasch abgesaugt. Hierzu wurden Pyknometer oder abgeschnittene  $5\text{ cm}^3$ -Pipetten benutzt, die mit einem wattegefüllten Filtrierröhrchen<sup>1)</sup> oder mit einem kleinen SCHOTT'schen Glasfilter G 0 oder G 1 versehen und vorher auf Badtemperatur gebracht worden waren. Die im Löslichkeitsgefäß verbleibende Lösung wurde dann vorsichtig mit konzentrierterer Lösung versetzt, erneut beim Ausscheiden fester Phase eine Probe der Lösung abgesaugt und so fort. Da bei einer Wiederholung nicht genau dieselben Temperaturen erhalten werden konnten, wurden mehrere derartige Versuchsreihen ausgeführt. Die Eingliederung der späteren Werte in die Reihe der zuerst erhaltenen wurde als Beweis für die Richtigkeit der Bestimmungen angesehen. Beim Auftreten von Hydraten wurden häufig Übersättigungserscheinungen beobachtet; zur Erreichung stabiler Gleichgewichte wurde dann folgendermaßen verfahren: in bezug auf den stabilen Bereich der in Frage stehenden Bodenkörper hochprozentige Ansätze wurden unter die kryohydratische Temperatur abgekühlt, worauf sich bald Kryohydrat abschied. Beim Auftauen blieb der gewünschte, für dieses Gebiet stabile Bodenkörper zurück; durch vorsichtigen Zusatz konzentrierterer Lösung konnte er angereichert und dann bei mehreren Temperaturen während der Abkühlung Probe genommen werden.

Zwischen  $0^{\circ}$  und  $60^{\circ}$  wurde ein elektrisch geheizter Thermostat benutzt, der durch elektrische Regulierung auf  $\pm 0,1^{\circ}$  konstant gehalten werden konnte. Die Ansätze befanden sich in  $50\text{--}200\text{ cm}^3$  fassenden Erlenmeyerkolben, die auf der Längsachse angebracht waren. Bei etwa 60 Umdrehungen in der Minute wurde mindestens 4 Stunden gerührt. Diese Zeit erwies sich als ausreichend, wie einige Versuche ergaben<sup>2)</sup>, in denen nach verschieden langer Rührzeit die

<sup>1)</sup> A. SIEVERTS u. H. MÜLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. 189 (1930), 244.

<sup>2)</sup> Vgl. System  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ , S. 121, Tabelle 4.



Lösung analysiert wurde. — Die Probenahme geschah wieder durch Einsaugen der Lösung in Pyknometer oder Pipetten.

Oberhalb 60° kam ein kleinerer, mit Glycerin<sup>1)</sup> gefüllter Thermostat zur Anwendung, der bis 120° bequem zu handhaben war. Rührwerk, Löslichkeitsgefäß und Pyknometer waren für einen Teil der Versuche dieselben, wie sie von A. SIEVERTS und E. L. MÜLLER<sup>2)</sup> beschrieben worden sind. Zum anderen Teil wurden die Lösungen in einem 26 cm langen, 3 cm weiten Reagenzglas hergestellt. Zum Absaugen war bei höheren Temperaturen eine Wasserstrahlpumpe nötig.

Oberhalb 120° diente als Thermostat ein elektrischer Ofen aus Aluminium von 30 cm Höhe und 17 cm Durchmesser. Löslichkeitsgefäß, Thermoregulator und Thermometer befanden sich in der 25 cm tiefen, 7 cm weiten Bohrung des Aluminiumblocks. Durch zwei Sehschlitze war der Inhalt des Löslichkeitsgefäßes zu beobachten. Die Durchmischung geschah durch Einblasen eines getrockneten, vorgewärmten Luftstromes, die Kontrolle der Temperatur wurde im Thermostaten und im Löslichkeitsgefäß vorgenommen. Die Probenahme fand nach 1—3 Stunden in der beschriebenen Weise statt.

Die Zusammensetzung der Bodenkörper ergab sich bei den kongruent schmelzenden Hydraten aus dem Verlauf der Löslichkeitskurven. Eis war infolge seines geringeren spezifischen Gewichtes beim Aussetzen des Rührwerks oben schwimmend sofort zu erkennen. Häufig wurde die feste Phase durch rasches, scharfes Absaugen gewonnen, bei sehr konzentrierten Lösungen war dies jedoch infolge der hohen Viskosität der Lösungen sehr schwierig, und die nur bei tiefen Temperaturen beständigen Hydrate wandelten sich leicht um. Untersuchungen der ternären Systeme Nitrat-Salpetersäure-Wasser, die jetzt im Gange sind, geben bisher auf Grund der SCHREINEMAKERS'schen Restmethode<sup>3)</sup> eine Bestätigung der Ergebnisse.

Die eutektischen Punkte und die Umwandlungspunkte wurden durch thermische Analyse ermittelt und dabei die Ansätze so gewählt, daß die Einstellung sowohl von der Seite des wasserreicheren als auch von der Seite des wasserärmeren Bestandteils aus erfolgte. Die flüssige Phase wurde durch Absaugen gewonnen.

<sup>1)</sup> Glycerin hat gegenüber Paraffinöl den Vorteil, in Wasser löslich zu sein, wodurch eine einfachere Reinigung der Geräte gegeben ist; gegenüber Calciumchloridlauge hat es den Vorzug, Metalle nicht anzugreifen.

<sup>2)</sup> A. SIEVERTS u. E. L. MÜLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 305.

<sup>3)</sup> F. A. H. SCHREINEMAKERS, Z. phys. Chem. **11** (1893), 81.

Der Apparat zur Bestimmung der Druck-Konzentrations-Diagramme bei 30° wurde nach den Angaben von G. F. HÜTTIG<sup>1)</sup> zusammengestellt. Der Druck wurde an einem Quecksilbermanometer mit Hilfe einer Lupe direkt abgelesen, die Zusammensetzung durch Wägen des Substanzkölbchens nach jedem Auspumpen ermittelt. Vor jedem Abpumpen wurde die Substanz durch Erwärmen auf 55°—60° geschmolzen.

Folgende Thermometer wurden benutzt: Von — 60° bis — 30° ein in ganze Grade geteiltes Pentanthermometer; von — 30° bis 0° ein in Zehntelgrade geteiltes Quecksilberthermometer von Siebert und Kühn, Cassel; von 0°—60° ein in Zehntelgrade geteiltes Quecksilberthermometer von Köhler, Leipzig; von 60°—100° ein in Fünftelgrade geteiltes Quecksilberthermometer von Richter und Wiese, Berlin; von 100°—200° ein in halbe Grade geteiltes Quecksilberthermometer derselben Firma.

Zum Vergleich wurden benutzt: ein von der Phys.-Techn. Reichsanstalt geeichtes Pentanthermometer für das Temperaturgebiet bis 0°, ein entsprechendes Quecksilberthermometer (Zehntelgradteilung) für das Gebiet bis 100°, ein Normalsatz von Richter und Wiese, Berlin, für die höheren Temperaturen.

#### Die Entwässerung der Hydrate

Da bei Zimmertemperatur aus wäßrigen Lösungen die Hexahydrate des Magnesiumnitrats und Zinknitrats sowie die Tetrahydrate des Berylliumnitrats und Cadmiumnitrats ausgeschieden werden, die Lösungen der Salze bei höheren Temperaturen aber weniger als 6 (oder 4) Moleküle Wasser auf ein Molekül wasserfreies Salz enthalten, mußten die Hydrate entwässert werden. Die meisten Versuche wurden beim Magnesiumnitrat ausgeführt; nach den dabei gemachten Erfahrungen wurde auch bei den anderen Salzen gearbeitet. Der Bedarf an immer höherprozentigem Salz ergab drei Stufen der Entwässerung:

A. Erhitzen des Ausgangsmaterials in einem 500 cm<sup>3</sup> Rundkolben bis etwa 125° im Calciumchloridlaugenbad, Absaugen des Wasserdampfes mit einer Wasserstrahlpumpe. Druck bis etwa 30 mm Hg.

B. Erhitzen des Produktes nach A. in einem offenen, weithalsigen Rundkolben auf 150°—230° unter Einblasen von wasserfreiem Salpetersäuredampf, indem durch eine mit höchstkonzentrierter Salpetersäure und Phosphorpentoxyd beschickte, im Wasserbad auf 40° erwärmte Waschflasche trockne Kohlensäure oder Stickstoff in die Salzschnmelze geleitet wurde. Das Gas sorgte, am Boden des Kolbens eindringend, zugleich für gute Durchmischung.

<sup>1)</sup> G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 114 (1920), 161.



C. Einblasen von Salpetersäuredampf in geschmolzene Produkte nach A. unter vermindertem Druck (20—100 mm Hg) bei 160° bis 190°.

Die nach dem Abkühlen erhaltenen kristallinen Kuchen wurden fein pulverisiert und, soweit sie unter Zuhilfenahme von Salpetersäure hergestellt worden waren, im Vakuumexsikkator über Ätzkali bis zum Verschwinden der sauren Reaktion aufbewahrt.

### I. Das System Magnesiumnitrat-Wasser

#### Literaturangaben

T. GRAHAM<sup>1)</sup> beschreibt das Hexahydrat und dessen Entwässerung, die bis zum Monohydrat ohne Säureverlust durchgeführt wird. P. EINBRODT<sup>2)</sup> und E. MILLON<sup>3)</sup> bestreiten die Existenz des Monohydrats und beobachten Zersetzung bereits bei höherem Wassergehalt. A. CHODNEW<sup>4)</sup> bestätigt wiederum das Monohydrat, bestimmt den Schmelzpunkt des Hexahydrats zu 100° und führt umfangreiche Versuche über dessen Entwässerung aus. Über konzentrierter Schwefelsäure erhält er nach 33 Tagen das Dihydrat. D. GERNEZ<sup>5)</sup> beobachtet bei 150° im kohlensäurefreien Luftstrom Abgabe von Salpetersäure. A. DITTE<sup>6)</sup> erhält durch Erhitzen von geschmolzenem Hexahydrat bei dauerndem Salpetersäureüberschuß eine leicht zu unterkühlende Schmelze, die beim Erstarren das Dihydrat darstellt. Beim Erhitzen geht dies in ein basisches Nitrat über, aus dem durch Lösen in reiner Salpetersäure das Trihydrat erhalten wird.<sup>7)</sup> H. LESCOEUR<sup>8)</sup> beobachtet bei Dampfdruckmessungen das Trihydrat, das er auch durch Zugabe von rauchender Salpetersäure zu gesättigten Lösungen des Hexahydrats gewinnt.

<sup>1)</sup> T. GRAHAM, Lieb. Ann. **29** (1839), 17.

<sup>2)</sup> P. EINBRODT, Lieb. Ann. **65** (1848), 115.

<sup>3)</sup> E. MILLON, Ann. chim. phys. [3] **13**, 137.

<sup>4)</sup> A. CHODNEW, Lieb. Ann. **71** (1849), 241.

<sup>5)</sup> D. GERNEZ, Compt. rend. **64**, 606; J. B. **1867**, 86.

<sup>6)</sup> A. DITTE, Ann. chim. phys. [5] **18** (1879), 320; Compt. rend. **89**, 641; J. B. **1879**, 222.

<sup>7)</sup> H. WETZEL (Diss. Frankfurt 1928) weist darauf hin, daß in dem Referat über die DITTE'sche Arbeit im Chemischen Jahresbericht von LIEBIG und KOPP, 1879, S. 221/222, irrtümlich von einem Di- und Monohydrat an Stelle des Tri- und Dihydrats gesprochen wird und daß diese Angaben auch in GMELIN-KRAUT's Handbuch, 7. Auflage 1909, Bd. II<sub>2</sub>, S. 396 übernommen worden sind.

<sup>8)</sup> H. LESCOEUR, Ann. chim. phys. [7] **7** (1896), 416.

MYLIUS und FUNK<sup>1)</sup> bestimmen die Löslichkeit bei 18°. FUNK<sup>2)</sup> erhält nach den Angaben von DITTE und LESCOEUR kein Di- oder Trihydrat. Im Gleichgewicht mit Lösungen<sup>3)</sup> beobachtet er eine außerordentliche Beständigkeit des Hexahydrats, dessen Schmelzpunkt er zu 90° bestimmt. Zwischen — 29° und — 18° findet er ein Enneahydrat. H. C. JONES und F. H. GETMAN<sup>4)</sup> bestimmen die Gleichgewichte mit Eis bis — 25°. ALEXEIJ WASSILJEW<sup>5)</sup> erhält aus Magnesiumcarbonat und 97%iger Salpetersäure das Dihydrat, das bei 127° schmilzt. Aus verschiedenen Versuchen wird das Eutektikum zwischen Hexahydrat und Dihydrat ermittelt; es liegt bei 54,2°—55,0° und hat die Zusammensetzung  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4,1 \text{H}_2\text{O}$ . Die Daten stimmen mit den nach dem Gesetz der eutektischen Gemische von F. M. FLAWIZKI<sup>6)</sup> errechneten überein. LE BOUCHER<sup>7)</sup> erhält das Dihydrat durch Entwässern des Hexahydrats über konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nach 130 Tagen; der Schmelzpunkt liegt bei 120°—125°. Im ternären System  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$  findet J. SCHUMPELT<sup>8)</sup> bei hohen Salpetersäurekonzentrationen wasserfreies Salz als Bodenkörper, während G. MALQUORI<sup>9)</sup> und H. WETZEL<sup>10)</sup> nur Gleichgewichte mit Hexahydrat erhalten.

Einzelne Löslichkeitswerte enthalten die Arbeiten von FROWEIN und MÜHLEND AHL<sup>11)</sup>, JACKMAN und BROWNE<sup>12)</sup>, A. BENRATH<sup>13)</sup>, W. SCHRÖDER<sup>14)</sup>, G. MALQUORI<sup>9)</sup>, H. WETZEL<sup>10)</sup>, J. SCHUMPELT<sup>8)</sup>,

<sup>1)</sup> F. MYLIUS u. R. FUNK, Ber. **30** (1897), 1718.

<sup>2)</sup> R. FUNK, l. c.

<sup>3)</sup> Vgl. Fig. 1, S. 122.

<sup>4)</sup> H. C. JONES u. F. H. GETMAN, Z. phys. Chem. **49** (1904), 413.

<sup>5)</sup> A. WASSILJEW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. der St. Petersburger Universität **41** (1909), 748—753.

<sup>6)</sup> F. M. FLAWIZKI, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. der St. Petersburger Universität **37** (1905), 862; Bull. [3] **1906**, 477; Chem. Zbl. **1906**, I, 313.

<sup>7)</sup> L. LE BOUCHER, Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **26**, 223—227; Chem. Zbl. **1928**, 2541.

<sup>8)</sup> J. SCHUMPELT, Diss. Halle 1931.

<sup>9)</sup> G. MALQUORI, Gaz. chim. Ital. **58** (1928), 206; Atti Reale Academia dei Lincei [6] **7**, 146.

<sup>10)</sup> H. WETZEL, Diss. Frankfurt 1928.

<sup>11)</sup> FR. FROWEIN u. E. v. MÜHLEND AHL, Z. angew. Chemie **39** (1926), 1488.

<sup>12)</sup> D. N. JACKMAN u. A. BROWNE, Journ. chem. Soc. **121** (1922), 679.

<sup>13)</sup> A. BENRATH, Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 257.

<sup>14)</sup> W. SCHRÖDER, Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), 63.



Tabelle 1

Nr.	Entw. nach (vgl. S. 116)	Zeit in Stdn.	Temp. in °C	Druck mm Hg	Zusammensetzung des Produktes		% Mg(OH) <sub>2</sub> im Salz <sup>1)</sup>	Beschaffenheit	Bemerkungen
					% Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Mol H <sub>2</sub> O auf 1 Mol Salz			
1	A	2 1	85—90 100	etwa 30 ,, 25	66,6	4,13		weiße, harte Kristallkuchen <sup>2)</sup> von teilweise strahliger Struktur; schwer zu zerkleinern	nach weiteren 3 Stunden keine wesentliche Veränderung
2	A	4	110—120	12—16	77,4	2,40	—		
3	A	8	115—125	16—23	77	2,4	—		
4	A		125	—	73,4	2,98	—		allmähliche Temp.-Steigerung
5	B	1½	160—170	Atm.	83,0	1,69	0,07	enthält viele kleine Kristalle	
6	B		160—180	„	81,8	1,83	—		
7	B	2	von 125 auf 225	„	88,3	1,09	—	mehr oder weniger feinkristallinisch, den Produkten 1—5 ähnlich	bei 210—220° trat Ausscheidung eines feinkristallinen Bodenkörpers (wahrscheinlich des wasserfreien Salzes) ein, der auf dem Boden des Kolbens eine feste Kruste bildete, so daß die Versuche abgebrochen werden mußten
8	B	in 1½ bis 230		„	91,1	0,81	0,03		
9	B	in 2 bis 190 dann bis 235		„ ,,	etwa 80 90,2	— 0,89	— —		Ausscheidung des Bodenkörpers wie in 7—9 bereits unterhalb 180°
10	C	—	bis 180	50—100	93,5	0,57	0,51		
11	C	—	bis 190	—	94,1	0,52	0,18		

<sup>1)</sup> 3—5 g Substanz mit n/2-Schwefelsäure und Methylrot als Indikator titriert. Alle oberhalb 100° hergestellten Substanzen enthalten etwas basisches Salz.

<sup>2)</sup> Die Kristallisation der unterkühlten Schmelzen tritt erst nach längerer Zeit ein; in den meisten Fällen wurde sie durch Impfen oder Reiben eingeleitet.

A. SIEVERTS und H. MÜLLER<sup>1)</sup>, A. SIEVERTS und E. L. MÜLLER<sup>2)</sup>,  
G. LEIMBACH und A. PFEIFFENBERGER.<sup>3)</sup>

### Analysenmethode und Ausgangsmaterial

Das Magnesium wurde nach den Angaben von R. BERG<sup>4)</sup> durch Fällung mit 8-Oxychinolin in ammoniakalischer Lösung und Wägung des Niederschlages bestimmt. Nitrat wurde nach Reduktion in alkalischer Lösung mit DEVARDA'scher Legierung als Ammoniak bestimmt.

Als Ausgangsmaterial diente „Magnesiumnitrat, krist.“ von MERCK (Hexahydrat). Das Salz war praktisch frei von Fremdbestandteilen, gegen Methylorange reagierte es neutral. Der Gehalt schwankte zwischen 57,8 und 58,0% Magnesiumnitrat.

### Entwässerung des Hexahydrats

Über die Entwässerung des Hexahydrats gibt Tabelle 1 Auskunft.

### Die Ergebnisse

Zusammengestellt sind in

Tabelle 2: Die Löslichkeiten (dazu Fig. 1).

„ 3: Die Bodenkörperanalysen.

„ 4: Die Abhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung von der Rührzeit.

„ 5: Die thermischen Analysen (dazu Fig. 2 und 3).

„ 6: Die Daten zum Druck-Konzentrations-Diagramm Fig. 4.

### Tabelle 2 (vgl. Fig. 1)

(I: Temperatur in °C; II: Gramm Magnesiumnitrat in 100 g Lösung; III: Mol Wasser auf 1 Mol Salz; IV: Dichte; V: Bodenkörper. In der Rubrik V bedeutet A: Eis; B: Enneahydrat; C: Hexahydrat; D: Tetrahydrat; E: Dihydrat; F: wasserfreies Salz)

Nr.	I	II	III	IV	V	Nr.	I	II	III	IV	V
1	0	—	—	1,000	A	7	−19,2	26,1	23,3	1,233	A
2	−4,2	10,6	69,4	1,084	A	8	−26,9	30,2	19,0	1,279	A
3	−8,4	16,6	41,4	1,139	A	9	−27,1	30,6	18,7	1,281	A
4	−8,5	16,9	40,5	1,140	A	10	−32,1	32,6	17,0	—	A
5	−12,6	20,8	31,4	1,181	A	11	−34,1	33,4	16,4	—	A
6	−17,2	24,6	25,2	1,219	A	12	−31,6	32,3	17,3	—	A + B

<sup>1)</sup> A. SIEVERTS u. H. MÜLLER, l. c.

<sup>2)</sup> A. SIEVERTS u. E. L. MÜLLER, l. c.

<sup>3)</sup> G. LEIMBACH u. A. PFEIFFENBERGER, Caliche 10, S. 447—465.

<sup>4)</sup> R. BERG, Z. analyt. Chem. 71 (1927), 23.



Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	I	II	III	IV	V	Nr.	I	II	III	IV	V
13	-31,9	32,0	17,5	—	B	36	85,0	61,6	5,13	—	C
14	-30,8	32,4	17,2	—	B	37	75,0	64,3	4,57	—	C
15	-29,0	33,0	16,7	—	B	38	65,0	65,7	4,30	—	C
16	-27,0	33,3	16,5	—	B	39	55,6	67,4	3,98	—	C + E
17	-23,0	34,3	15,8	—	B	40	52,2	67,9	3,89	—	C + D
18	-18,0	36,1	14,6	—	B	41	51,9	—	—	—	D + E
19	-15,0	37,2	13,9	—	B	42	55,0	67,2	4,02	—	E
20	-33,5	35,3	15,1	—	C	43	65,0	67,9	3,89	—	E
21	-22,0	35,9	14,7	—	C	44	75,0	69,0	3,70	—	E
22	-7,8	37,5	13,7	—	C	45	90,0	70,7	3,41	—	E
23	+1,0	38,5	13,2	1,365	C	46	100,0	72,0	3,20	—	E
24	15,0	40,4	12,15	1,379	C	47	110,0	73,3	3,00	—	E
25	25,0	42,1	11,3	1,388	C	48	120,0	75,3	2,70	—	E
26	35,0	43,2	10,8	1,399	C	49	124,5	77,2	2,43	—	E
27	40,0	44,1	10,4	1,405	C	50	128,5	79,0	2,19	—	E
28	50,0	45,8	9,75	1,422	C	51	128,5	81,4	1,88	—	E
29	60,0	47,7	9,03	1,445	C	52	127,7	81,8	1,83	—	E + F
30	75,0	50,3	8,14	1,454	C	53	130,0	82,0	1,81	—	F
31	80,0	51,5	7,75	1,468	C	54	133,5	82,2	1,78	—	F
32	85,0	53,3	7,21	1,484	C	55	136,0	82,2	1,78	—	F
33	88,0	55,2	6,68	1,515	C	56	160,0	83,8	1,59	—	F
34	89,0	57,0	6,21	—	C	57	186	84,6	1,50	—	F
35	88,0	60,1	5,47	—	C						

Tabelle 3

Nr.	Temp. in °C	g Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> in 100 g Bodenk.	Mol Wasser auf 1 Mol Salz	Bemerkungen
1	-31,9	57,9	5,99	mit Aceton gewaschen <sup>1)</sup>
2	-20,0	58,4	5,86	trocken gesaugt <sup>1)</sup>
3	-25,0	55,5	6,60	kurz mit Aceton behandelt <sup>1)</sup>
4	-31,6	58,8	5,76	auf Ton abgepreßt
5	-20,0	47,1	9,25	3 Stdn. im Exsikkator <sup>1)</sup>
6	-15,0	52,7	7,39	rasch scharf abgesaugt
7	100,0	79,6	2,11	" " "
8	160	92,5	0,67	} scharf abgesaugt
9	186	92,8	0,64	
10	140	95,8	0,36	} aus einer etwa 88% Nitrat
11	140	97,6	0,20	
12	130	97,6	0,20	} enthaltenden Schmelze
13	150	95,4	0,40	
14	160	93,9	0,54	

Tabelle 4

Temperatur in °C	Rührzeit in Stdn.	g Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> in 100 g Lsg.	Temperatur in °C	Rührzeit in Stdn.	g Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> in 100 g Lsg.
1,0 <sup>2)</sup>	2	38,4	40,0	5	44,41
1,0	3	38,6	40,0	5½	43,99
15,0	7	40,6	40,0	6	44,09
15,0	9	40,2	50,0	4½	45,77
25,0 <sup>3)</sup>	5	42,26	50,0	5½	45,83
25,0	6	41,88			

1) Bei Zimmertemperatur behandelt, daher Enneahydrat zerfallen (vgl. S. 124).  
2) W. SCHRÖDER (l. c.) erhielt nach 14tägiger Rührdauer 38,58 g Nitrat in 100 g Lösung.  
3) W. SCHRÖDER erhielt nach 9tägiger Rührdauer 42,00 g Nitrat in 100 g Lösung.

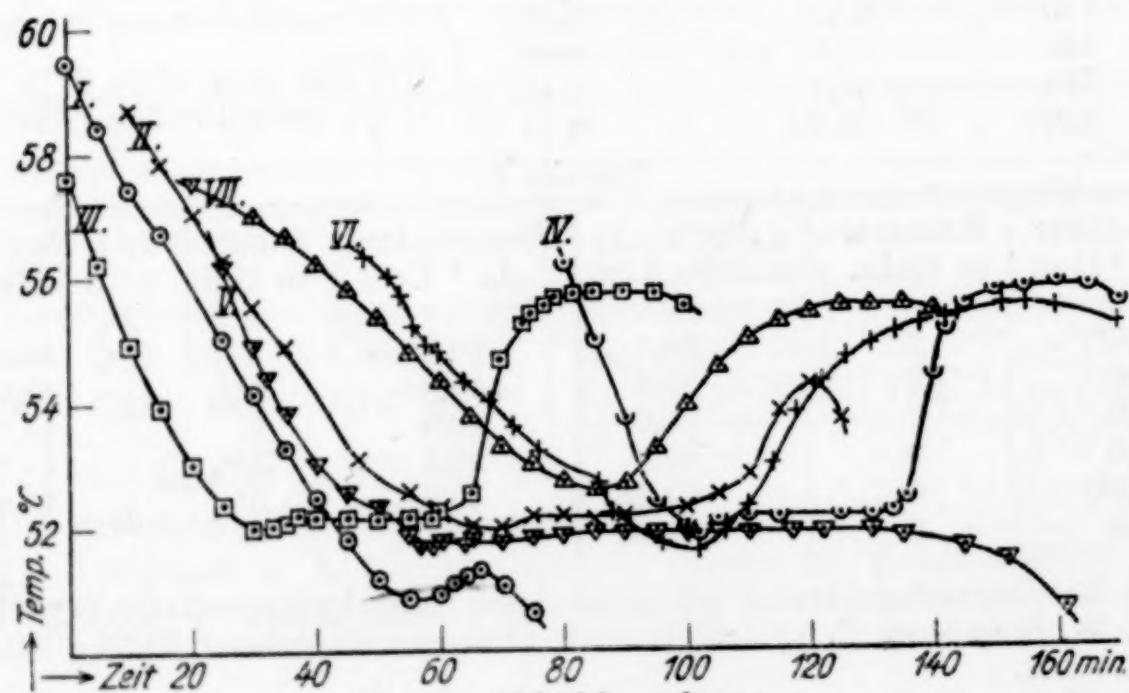
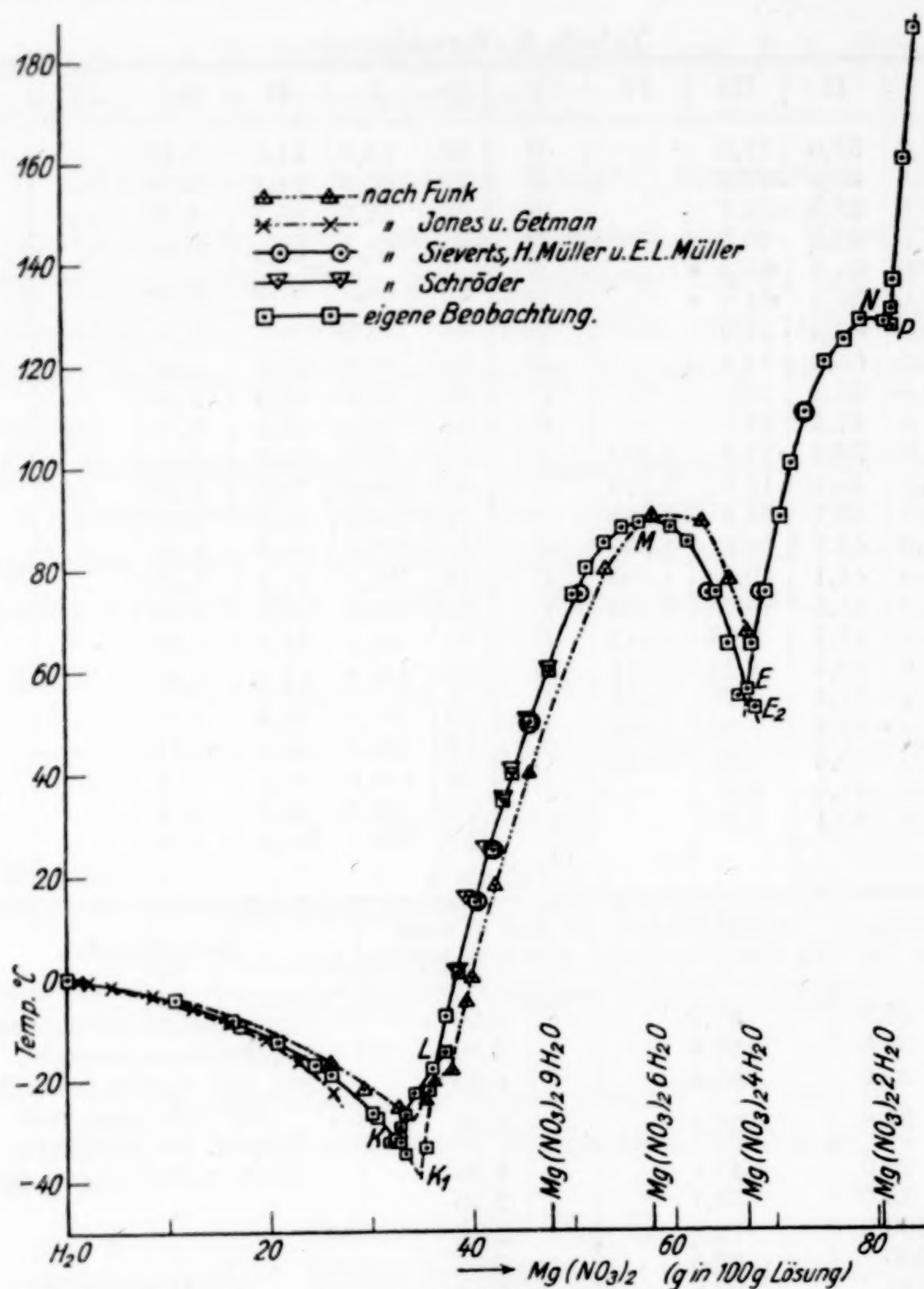




Tabelle 5 (vgl. Fig. 2 und 3)

Kurve in Fig. 2	Zusammen- setzung des Ansatzes <sup>1)</sup>	Temperatur- minimum in ° C	Temperatur- konstanz bei ° C	Dauer der Tem- peraturkonstanz (Min.)
I	—	50,8	—	—
II	4,53	52,0	52,15—52,25	25
III	4,51	51,95	1. 52,15—52,2 2. 55,7	22 13
IV	4,30	51,95	1. 52,2 2. 55,7—55,8	18 15
V	3,87	51,65	51,9	47
VI	—	51,6	55,5	5
VII	4,15	52,6	55,5	10

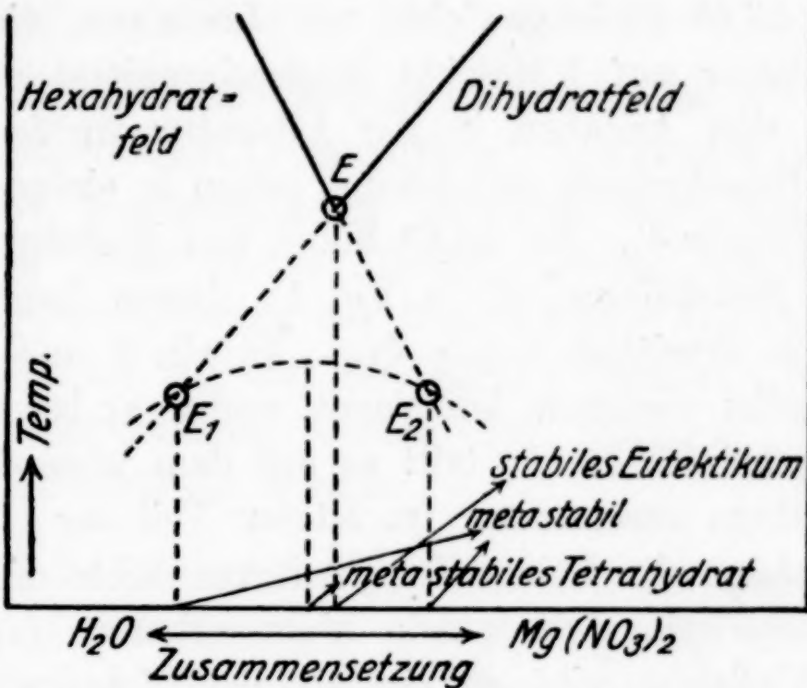


Fig. 3

Tabelle 6

Nr.	Zusam- mensetz. <sup>1)</sup>	Druck (mm Hg)	Bemerkungen	Nr.	Zusam- mensetz. <sup>1)</sup>	Druck (mm Hg)	Bemerkungen
1	8,41	16,4	fest + flüssig	7	3,95	11,4	alles fest
2	7,89	16,4		8	3,76	0,5	
3	7,14	16,4		9	3,11	0,5	
4	6,09	16,4		10	2,59	0,5	
5	5,57	11,4	alles fest	11	2,20	0,5	
6	4,79	11,2		12	1,41	0,3	

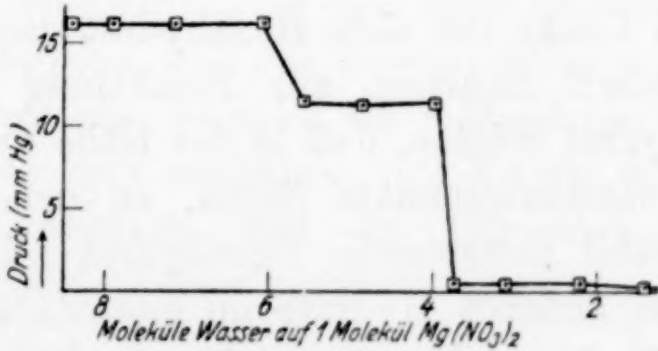


Fig. 4. Druck-Konzentrations-Diagramm bei 30°

<sup>1)</sup> Mol Wasser auf 1 Mol Nitrat.

## Besprechung der Ergebnisse

## I. Stabile Gleichgewichte

Die kryohydratische Temperatur wurde viermal beobachtet:  $-31,4^{\circ}$ ;  $-31,6^{\circ}$ ;  $-31,5^{\circ}$ ;  $-31,5^{\circ}$ . Die zweite feste Phase des Kryohydrats ( $K$  in Fig. 1) ist das Enneahydrat, ein feines Kristallpulver, das im Gleichgewicht mit Lösung bis  $-17,1^{\circ}$  ( $L$  in Fig. 1) beständig ist. Oberhalb dieser Temperatur zerfällt es in Hexahydrat und Wasser. Der Umwandlungspunkt wurde aus den vier nächstliegenden Punkten interpoliert. Das Hexahydrat schmilzt bei  $89,2^{\circ}$  bis  $89,3^{\circ}$  kongruent ( $M$  in Fig. 1), bei weiterer Wasserentziehung bildet es bis  $55,6^{\circ}$  Gleichgewichte mit Lösungen, die weniger als 6 Moleküle Wasser auf 1 Molekül Magnesiumnitrat enthalten. Im Gegensatz zu den Angaben in der Literatur wurden die Gleichgewichte des Hexahydrats mit Lösung schon in einigen Stunden erhalten (vgl. Tabelle 4). Bei  $55,6^{\circ}$  bildet das Hexahydrat mit dem Dihydrat ein Eutektikum ( $E$  in Fig. 1), dessen Lage durch thermische Analyse ermittelt wurde (vgl. Tabelle 5 und Fig. 2). Das Dihydrat schmilzt wiederum kongruent, und zwar bei  $129,0^{\circ}$ — $129,5^{\circ}$  ( $N$  in Fig. 1); bei  $127,7^{\circ}$  ( $P$ ) tritt es mit dem wasserfreien Salz zu einem Eutektikum zusammen. Im letzten Teil der Gleichgewichtskurve tritt infolge der hohen Temperaturen leicht Zersetzung ein; das reine wasserfreie Salz wurde nicht erhalten (vgl. Tabelle 3, Nr. 8—14). Vielleicht gibt es ein stabiles Monohydrat mit sehr kleinem Existenzgebiet in der Nähe des Eutektikums zwischen Dihydrat und wasserfreiem Salz.

## II. Metastabile Gleichgewichte

Metastabile Gleichgewichte mit Eis, Enneahydrat oder Hexahydrat als feste Phase waren in der Nähe des kryohydratischen Punktes leicht zu erhalten und zu bestimmen (vgl. Tabelle 2, Nr. 10, 11, 13, 19, 20, 21).  $K_1$  (nicht bestimmt) würde den metastabilen kryohydratischen Punkt mit dem Hexahydrat darstellen.

Die thermischen Analysen zur Ermittlung des Eutektikums Hexahydrat–Dihydrat zeigten, daß in der Nähe dieses Punktes zwei metastabile Umwandlungspunkte liegen, an denen das in diesem System nicht stabil auftretende Tetrahydrat mit Lösung und je einem der beiden anderen Hydrate im metastabilen Gleichgewicht steht. Aus Tabelle 5 und Fig. 2 geht hervor, daß bei Unterkühlung der Schmelze um mehrere Grad je nach der Zusammensetzung des



Ansatzes Einstellung auf zwei verschiedene Temperaturen stattfindet, und erst nach einiger Zeit ein weiterer Temperaturanstieg zu einer dritten Temperaturkonstanz führt. Aus der schematischen Darstellung in Fig. 3, die Fig. 1 entspricht, sind die Abkühlungsvorgänge und die Erreichung der drei verschiedenen Punkte zu ersehen. Ist zunächst Hexahydrat als Bodenkörper vorhanden, so wird Punkt  $E_2$  (Hexahydrat–Tetrahydrat-Lösung) erreicht (Tabelle 5, II, III, IV); ist zunächst Dihydrat als Bodenkörper vorhanden, so wird  $E_1$  (Dihydrat–Tetrahydrat-Lösung) erhalten (Tabelle 5, V). Aus beiden ergibt sich bei der Umwandlung<sup>1)</sup> Punkt  $E$  (Hexahydrat–Dihydrat-Lösung).

III. Das Druck-Konzentrations-Diagramm bei 30° bestätigt die Existenz des metastabilen Tetrahydrates. Ablesung 6 (vgl. Tabelle 6) schien auf eine Umlagerung zu Dihydrat und Hexahydrat hinzuweisen: nach einer Stunde Druckkonstanz trat eine langsam fortschreitende Verminderung des Druckes ein. Wegen der geringen Druckdifferenzen bei 30° und der leichten Zersetzbarkeit des Salzes bei höheren Temperaturen konnte das Dihydrat durch Druckmessungen nicht bestätigt werden.

Die erhaltenen Löslichkeitswerte stimmen gut überein mit denen von W. SCHRÖDER, A. SIEVERTS und H. MÜLLER, A. SIEVERTS und E. L. MÜLLER und H. WETZEL. Gegenüber den Werten von R. FUNK<sup>2)</sup> besteht eine ziemlich gleichmäßige Abweichung von etwa 2% (vgl. Fig. 1). W. SCHRÖDER nimmt an, daß es sich um eine zweite metastabile Modifikation des Hexahydrats handeln könne, deren Gleichgewichte mit der Lösung sich in wenigen Stunden einstellen, wohingegen für die stabile Modifikation eine längere Rührzeit nötig sein soll. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen jedoch, daß die stabilen Gleichgewichte in wenigen Stunden zu erhalten sind. Gegen die SCHRÖDER'sche Annahme spricht ferner die annähernde Übereinstimmung des Schmelzpunktes mit dem von FUNK ermittelten Wert, sowie der Umstand, daß das angenommene metastabile Hexahydrat in Lösungen, die weniger als 6 Moleküle Wasser auf ein Molekül wasserfreies Salz enthalten, als stabile Modifikation auftreten müßte. Vermutlich sind die Abweichungen FUNKS auf methodische analytische Fehler zurückzuführen.

<sup>1)</sup> Die Umwandlung kann unter Umständen erst im vollständig erstarrten Kristallkuchen eintreten (Kurve V in Fig. 2).

<sup>2)</sup> Vgl. die Literaturübersicht S. 117.

Ferner wurde abweichend von W. SCHRÖDER<sup>1)</sup> und A. BENRATH<sup>2)</sup> beobachtet, daß Bildung von wahren Gleichgewichten oberhalb von 100° wohl möglich ist. Die analysierten Lösungen waren klar. Der Gehalt an  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ist in einigen Fällen aus Tabelle 1 zu ersehen, er beträgt in keinem Fall 1%.<sup>3)</sup>

Stärker abweichende Werte erhielten bei 25° A. BENRATH<sup>4)</sup> sowie JACKMAN und BROWNE<sup>5)</sup>, bei 20° G. MALQUORI.<sup>6)</sup> Die Werte von JONES und GETMAN<sup>7)</sup> für die Gleichgewichte Lösung-Eis liegen etwas tiefer als die hier bestimmten.

Neuerdings wird von A. BENRATH und A. SICHELSCHMIDT die Existenz des Magnesiumnitratdihydrats für die Polythermen ternärer Systeme in Betracht gezogen.<sup>8)</sup>

<sup>1)</sup> W. SCHRÖDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 76.

<sup>2)</sup> A. BENRATH, Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1928), 287.

<sup>3)</sup> Vgl. A. SIEVERTS u. E. L. MÜLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. 200 (1931), 308, die dieselbe Beobachtung machten.

<sup>4)</sup> 42,89%  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ .

<sup>5)</sup> 43,25%  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ .

<sup>6)</sup> 42,81%  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ .

<sup>7)</sup> Vgl. Fig. 1.

<sup>8)</sup> A. BENRATH u. A. SICHELSCHMIDT, Z. anorg. u. allg. Chem. 197 (1931), 113.

**Jena**, Chemisches Institut der Universität. 22. Januar 1932.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Januar 1932.



## Die Energiedifferenzen verschiedener Modifikationen der kristallisierten Hydroxyde von Beryllium und Aluminium und die Bildungswärmen von kristallisiertem Zink- und Berylliumhydroxyd

Von R. FRICKE und B. WULLHORST<sup>1)</sup>

In den letzten Jahren ist es gelungen, die Hydroxyde des Zinks, Berylliums und Aluminiums in verschiedenen, größtenteils bisher unbekannten kristallisierten Modifikationen zu fassen.<sup>2)</sup> Die Reihenfolge der Stabilität dieser Modifikationen in den einzelnen Systemen Oxyd-Wasser wurde erschlossen aus Löslichkeits- und Umwandlungsversuchen<sup>3)</sup>, sowie aus Dampfdruckmessungen.<sup>4)</sup>

Bei den Löslichkeitsversuchen ist darauf zu achten, daß man ein Lösungsmittel verwendet, welches den Bodenkörper unverändert läßt. Für amphotere Oxydhydrate kommt hier z. B. Alkalilauge nicht zu hoher Konzentration in Frage.<sup>5)</sup> Außer der Konzentration des gelösten Hydroxyds ist stets auch die Konzentration der Lauge nach der Einstellung des Gleichgewichts zu bestimmen.<sup>6)</sup> Führt man die Löslichkeitsversuche unter geeigneter Variation des Verhältnisses der

<sup>1)</sup> Dissertation B. WULLHORST, Münster i. Westf. 1930.

<sup>2)</sup> R. FRICKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **136** (1924), 48; J. BÖHM, Z. anorg. u. allg. Chem. **149** (1925), 203; R. FRICKE, C. GOTTFRIED u. W. SKALIKS, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 244; R. FRICKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **175** (1928), 249 und **179** (1929), 287; Koll.-Ztschr. **49** (1929), 229; L. HAVESTADT u. R. FRICKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **188** (1930), 357; W. FEITKNECHT, Helv. Chim. Acta **13** (1930), 314.

<sup>3)</sup> Literaturstellen vgl. weiter unten.

<sup>4)</sup> W. BILTZ, K. MEISEL u. G. A. LEHRER, Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 292; G. F. HÜTTIG u. E. v. WITTGENSTEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **171** (1928), 323; G. F. HÜTTIG u. O. KOSTELITZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **187** (1930), 1; G. F. HÜTTIG u. K. TOISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 364.

<sup>5)</sup> Vgl. hierzu die Zustandsdiagramme der Gleichgewichte der betreffenden Hydroxyde mit Alkalilaugen bei R. FRICKE u. P. JUCAITIS, Z. anorg. u. allg. Chem. **191** (1930), 129; R. FRICKE u. H. HUMME, Z. anorg. u. allg. Chem. **178** (1929), 400 und **172** (1928), 234; ERICH MÜLLER, Z. Elektrochem. **33** (1927), 134 u. 309; vgl. auch ERICH MÜLLER, Z. phys. Chem. **114** (1924), 129.

<sup>6)</sup> Vgl. R. FRICKE u. H. HUMME, l. c.; R. FRICKE u. P. JUCAITIS, l. c.

angewandten Menge Lösungsmittel zum überschüssigen Bodenkörper aus, so kann man auch erkennen, ob der Bodenkörper physikalisch einheitlich ist. Enthält er nämlich verschieden lösliche Anteile nebeneinander, so steigt in einem bestimmten Gebiet des Mengenverhältnisses Lösungsmittel/Bodenkörper die Löslichkeit mit zunehmender Bodenkörpermenge.<sup>1)</sup>

Unter geeigneten Lösungsmitteln (z. B. Wasser, Natronlauge usw.) ausgeführte Versuche über die spontane Umwandlung der verschiedenen Modifikationen ineinander ergeben die Stabilitätsreihenfolgen bei der betr. Temperatur sofort mit absoluter Sicherheit. Auch auf diesem Wege wurde von uns bezüglich der weiter unten behandelten Hydroxyde festgestellt, daß Bayerit metastabil gegenüber Hydrargillit ist<sup>2)</sup> und daß von den (damals drei) verschiedenen kristallisierten Zinkhydroxyden<sup>3)</sup> die in schönen rhombischen Doppelpyramiden kristallisierende Form die stabilste ist.<sup>4)</sup> Auch die stabilere der beiden kristallisierten Formen des Berylliumhydroxyds, welche ebenfalls dem rhombischen System anzugehören scheint<sup>5)</sup>, wurde durch Löslichkeits- und Umwandlungsversuche als solche festgelegt.<sup>6)</sup>

Sind die so erhaltenen Resultate auch bezügl. der Stabilitätsreihenfolgen unter allen Umständen zuverlässig, so gestatten sie doch keine zahlenmäßige Festlegung der Energieverhältnisse.

Im Gegensatz hierzu liefern die Dampfdruckmessungen<sup>7)</sup> bei richtiger Einstellung der Gleichgewichte sofort zahlenmäßig die Affinität der Wasserbindung in den betr. Hydroxyden, gestatten also an sich eine quantitative Charakterisierung der verschiedenen

<sup>1)</sup> R. FRICKE, Koll.-Ztschr. **49** (1929), 230; R. FRICKE u. H. HUMME, l. c.; ERICH MÜLLER, Z. phys. Chem. **110** (1924), 372ff.; R. FRICKE, Z. phys. Chem. **113** (1924), 252ff.; ERICH MÜLLER, Z. Elektrochem. **33** (1927), 134 und 309; G. F. HÜTTIG u. A. SCHAUFEL, Koll.-Ztschr. **55** (1931), 202; G. F. HÜTTIG u. B. STEINER, Z. anorg. u. allg. Chem. **199** (1931), 157.

<sup>2)</sup> R. FRICKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **175** (1928), 249; [vgl. hierzu auch V. KOHLSCHÜTTER, Helv. Chim. Acta **14** (1931), 3, 305 und 326.

<sup>3)</sup> Nach W. FEITKNECHT, l. c., existieren noch zwei weitere kristallisierte Hydroxyde des Zinks.

<sup>4)</sup> R. FRICKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **136** (1924), 48; R. FRICKE, C. GOTTFRIED u. W. SKALIJS, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 249.

<sup>5)</sup> Nach Messungen von E. ERNST, Münster i. Westf.

<sup>6)</sup> R. FRICKE u. H. HUMME, Z. anorg. u. allg. Chem. **178** (1929), 400.

<sup>7)</sup> Vgl. bezüglich der hier behandelten Hydroxyde die Stellen aus Anm. 4 auf S. 127, sowie A. GUTBIER u. H. R. BARFUSS-KNOCHENDÖPPEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 363; P. A. THIESSEN u. K. L. THATER, Z. anorg. u. allg. Chem. **181** (1929), 417.



Modifikationen. Jedoch ließ sich gerade für die mit den normalen kristallinen Oxydhydraten erhaltenen Wasserdampfdrucke nicht der Nachweis erbringen, daß es sich um Gleichgewichtsdrucke handelt, weil die Dampfdruckeinstellungen, soweit sie überhaupt konstant waren, nur auf dem Abbauwege gefaßt werden konnten.<sup>1)</sup>

Infolgedessen erschien es wertvoll, zur Charakterisierung der verschiedenen Oxydhydratmodifikationen eine Methode zu verwenden, welche einwandfreie quantitative Resultate liefert. Als solche kam in Frage die Bestimmung der Unterschiede des Gehalts an Gesamtenergie durch Messung der Lösungswärmen. Gleichzeitige Bestimmung der Lösungswärmen der Oxyde ergab dann die Bildungswärmen der Hydroxyde aus Oxyd + fl. Wasser.

Als Lösungsmittel verwandten wir nach dem Vorschlag von W. A. ROTH, Braunschweig, wäßrige Flußsäure, von der schon relativ niedrige Konzentrationen die von uns untersuchten Substanzen mit genügender Schnelligkeit lösten.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu R. FRICKE, Koll.-Ztschr. 49 (1929), 234, Anm. 30; Z. angew. Chemie 42 (1929), 886; G. F. HÜTTIG u. K. TOISCHER, l. c., S. 368ff.; CH. SLONIM, Z. Elektrochem. 36 (1930), 439; G. F. HÜTTIG u. R. MYTYZEK, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 356ff.

Das oben Gesagte gilt aber offenbar nicht für eine große Zahl von kristallisierten Hydroxyden, welche P. A. THIESSEN und seine Mitarbeiter in jüngster Zeit hergestellt haben [letzte Publikation: P. A. THIESSEN u. R. KÖPPEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 200 (1931), 18]. Die an diesen Hydroxyden aufgenommenen *p/n*-Kurven sind alle reversibel. Es besteht wohl kaum ein Zweifel, daß THIESSEN und Mitarbeiter eine neue Klasse von kristallisierten Oxydhydraten gefaßt haben, welche den ihre Zersetzungsdrucke ebenso leicht einstellenden Kristallwasserhydraten näher stehen, als die in der Natur vorkommenden kristallisierten Oxydhydrate, denen die von uns neu dargestellten in ihrem physikalischen Verhalten vollkommen entsprechen. Eine Reihe von natürlich vorkommenden kristallisierten Oxydhydraten enthalten nach Strukturuntersuchungen von G. AMINOFF [Neues Jahrbuch f. Mineralogie 1921 II, 130 und Z. Kristallogr. 56 (1921), 506] und von G. NATTA [G. NATTA, Gazz. chim. Ital. 58 (1928), 344] und nach Absorptionsmessungen im Ultrarot von VAN ARKEL u. FRITZIUS [A. E. VAN ARKEL u. C. P. FRITZIUS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50 (1931), 1035] kein Wasser als solches, sondern stellen aus Metall- und OH-Ionen aufgebaute Ionengitter vor. Damit stimmt auch überein, daß diese Oxydhydrate, soweit sie in für eine Prüfung genügend großen Kriställchen zugänglich sind, sich oft als sehr hart erwiesen. So kann man auch mit stabil kristallisiertem Be(OH)<sub>2</sub> weiches Glas ritzen, während die von THIESSEN hergestellten kristallisierten Hydroxyde alle sehr weich sind (nach persönlicher Mitteilung mit dem Nagel zu zerdrücken). Wir werden in einer nachfolgenden Arbeit im Zusammenhang mit dem Dampfdruckverhalten der Oxydhydrate auf diese Fragen zurückkommen.

**Apparatur und Meßmethodik**

Die Teile der Apparatur, welche mit der Flußsäure in Berührung kamen, waren entweder aus Feinsilber<sup>1)</sup> oder aus Platin.

Das Reaktionsgefäß hatte 110 mm Innendurchmesser, 170 mm Höhe und 0,5 mm Wandstärke. Im übrigen entsprach die Apparatur weitgehend diesbezüglichen Angaben von ROTH und CHALL<sup>2)</sup>, so daß wir uns der gebotenen Kürze wegen mit einem Hinweis auf diese Arbeit begnügen wollen.

Die Wasserwertbestimmungen geschahen durch Zuführung bekannter Mengen elektrischer Energie in einer bereits früher geschilderten Weise.<sup>3)</sup> Die Stromstärke wurde dabei auf einem Normalinstrument abgelesen, für welches die Firma Hartmann & Braun, Frankfurt a. M., eine Fehlergrenze von  $0,1\% \pm$  garantiert. Der Widerstand des Heizers war auf  $0,01\% \pm$  genau bekannt. Die Nachheizung dauerte maximal 2—3 Minuten.<sup>4)</sup> Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Wasserwertbestimmungen betrug 0,2—0,3%. Nach jeder Kalorimeterreaktion wurde der Wasserwert zweimal gemessen und das Mittel genommen.

Die Substanzen, deren Lösungswärmen bestimmt werden sollten, wurden in gut schließende Wägegläschen eingewogen und vor der Reaktion direkt neben dem Kalorimeter in einem kleinen Hilfsthermostaten aufbewahrt, dessen Temperatur mit der des Kalorimeterinhalts auf  $0,1^\circ$  genau übereinstimmte. Von dort wurden die Substanzen nach Ausgleich der Temperatur im Kalorimeter und nach Beobachtung der Vorperiode durch einen in die Einwurfföffnung des Kalorimeters eingesetzten kleinen Einfülltrichter in das Kalorimeter hineinfördert, was in etwa 15—20 Sekunden vonstatten ging. Durch besondere Versuche war nachgewiesen, daß der Gang des Kalorimeters

<sup>1)</sup> Vgl. W. A. ROTH u. P. CHALL, Z. Elektrochem. **34** (1928), 194ff.

<sup>2)</sup> W. A. ROTH u. P. CHALL, l. c. und S. 185. Vgl. auch O. MULERT, Z. anorg. Ch. **75** (1912), 199.

<sup>3)</sup> R. FRICKE u. J. LÜKE, Z. Elektrochem. **35** (1929), 634.

<sup>4)</sup> Der Heizdraht war auf das untere Ende eines beiderseits zugeschmolzenen Glasröhrchens gewickelt, nicht, wie früher (l. c.) fälschlich angegeben, auf einen Glasstab. Zur Isolierung und als Schutz gegen die Flußsäure diente eine dünne Piceinschicht.

Der Heizer lieferte dieselben Resultate, wie ein anderer, von W. A. ROTH u. A. BÜCHNER empfohlener, bei dem der Heizdraht auf ein Glimmerblättchen gewickelt war und der gar keine Nachheizung zeigte.

Bevor der Strom auf den Heizer geschaltet wurde, lief er einige Minuten über einen gleich großen Widerstand außerhalb des Kalorimeters, damit der erste Spannungsabfall der Akkumulatoren nicht in die Heizzeit hineinfiel (vgl. l. c.).



durch kürzere Fortnahme des Verschlusses aus der Einfüllöffnung nicht merklich beeinflusst wurde.

Die für die Beschickung des Kalorimeters jeweils erforderliche relativ große Menge 40% iger Flußsäure<sup>1)</sup> wurde auf etwa 0,3 g genau in den Silberbecher eingewogen und aus Pipetten mit Wasser bis zur gewünschten Konzentration verdünnt. Letztere wurde vor der Messung durch Titration kontrolliert.

Jede Flußsäurebeschickung des Kalorimeters wurde nur einmal benutzt. Die Verhältnisse von Lösungsmittel zur verwandten Substanzmenge lagen stets so nahe beieinander, daß die den Konzentrationsunterschieden entsprechenden Verdünnungswärmen neben den Lösungswärmen vernachlässigt werden konnten.

Die Reaktionsperiode dauerte sehr verschieden lang, am längsten beim Hydrargillit (12 Minuten).

Bezüglich aller weiteren methodischen Einzelheiten können wir auf unsere frühere Arbeit verweisen.<sup>2)</sup>

#### Die untersuchten Präparate

Alle Präparate waren röntgenographisch geprüft und auf diesem Wege identifiziert und als rein befunden.

##### 1. Bayerit (a)<sup>3)</sup>

Aluminiumhydroxyd (Merck, puriss.) wurde in kalt gesättigter Natronlauge bis zur Sättigung in der Wärme gelöst<sup>4)</sup>, diese Lösung bis zur Dichte 1,15 mit Wasser verdünnt und durch ein gehärtetes Filter abgesaugt. In die so erhaltene Aluminatlösung wurde in langsamem Tempo drei Tage lang CO<sub>2</sub> eingeleitet. Von dem herausgekommenen pulvrigen Niederschlag wurde die überstehende Lösung abgegossen und der Rückstand zunächst einige Tage mit kaltem Wasser dekantiert. Später wurde mit heißem Wasser solange gewaschen, bis keine alkalische Reaktion gegen Lackmus mehr nachzuweisen war. Das Präparat wurde zunächst über CaCl<sub>2</sub> und dann über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

Glühverlust<sup>5)</sup>: 35,00% (theoretisch 34,59%), davon CO<sub>2</sub><sup>6)</sup> 0,097%.

##### 2. Bayerit b<sup>7)</sup>

Eine Natriumaluminatlösung von der Dichte 1,15 wurde nach Animpfen mit Bayerit b ungefähr 12 Stunden lang energisch gerührt. Das dabei ausfallende sandige Präparat wurde wie Präparat 1 gewaschen und getrocknet. Es hatte einen Glühverlust von 36,44% (theoretisch 34,59).

<sup>1)</sup> Acid. hydrofluor. medic. puriss. Merck.

<sup>2)</sup> R. FRICKE u. J. LÜKE, l. c.

<sup>3)</sup> R. FRICKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **175** (1928), 249 und **179** (1929), 287.

<sup>4)</sup> Alle Arbeiten mit Alkalien wurden in Gefäßen aus Jenaer Geräteglas ausgeführt.

<sup>5)</sup> Der Glühverlust wurde für alle Aluminiumhydroxyde bei etwa 1300° ermittelt. Vgl. W. BILTZ, A. LEMKE u. K. MEISEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **186** (1930), 380; W. MIEHR, P. KOCH u. A. KRATZERT, Z. angew. Chemie **43** (1930), 250.

<sup>6)</sup> Bestimmungsart vgl. bei Präparat 8.

<sup>7)</sup> Vgl. R. FRICKE, l. c.

3. Hydrargillit<sup>1)</sup>

Eine wie unter 1. beschrieben hergestellte Aluminatlösung von der Dichte 1,1 wurde in verschlossenem Gefäß sich selbst überlassen. Nach etwa 14 Tagen war ein feinteiliges Präparat herausgekommen, das wie Präparat 1 gewaschen und getrocknet wurde. Wassergehalt: 35,33% (theoretisch: 34,59%).

4. Stabil kristallisiertes Berylliumhydroxyd<sup>2)</sup>

Eine etwa 15fach normale Natronlauge wurde in der Kälte mit  $\text{Be}(\text{OH})_2$ <sup>3)</sup> gesättigt und die Lösung solange in verschlossenem Gefäß stehengelassen, bis sich das suspendierte Eisen-(III)-Hydroxyd abgesetzt hatte. Darauf wurde die Lösung in einen Erlenmeyerkolben abgegossen, mit ein Drittel ihres Volumens an Wasser verdünnt und in der Siedehitze mit Berylliumhydroxyd weiter gesättigt, bis eben eine bleibende Trübung zu erkennen war. Der Kolben wurde mit einem Wärmeschutz umgeben, so daß er sich langsam abkühlte. Der dabei herauskommende Niederschlag war ein sandiges, feinkristallines Produkt, das sich unter dem Mikroskop als aus schönen, regelmäßig ausgebildeten Doppelpyramiden bestehend erwies. Die Sättigung mit  $\text{Be}(\text{OH})_2$  in der Hitze und Abscheidung des kristallisierten Materiales beim Abkühlen ließ sich mit der Mutterlauge noch mehrfach durchführen. Das erhaltene Präparat wurde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit warmem Wasser gewaschen und wie Präparat 1 getrocknet. Der Gehalt des Präparates an  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ergab sich nach der Methode von STOCK, PRAETORIUS und PRIESS<sup>4)</sup> zu 0,12%. Eine etwa 3%ige schwefelsaure Lösung des Präparates ergab nach Aufkochen mit einem Tropfen Salpetersäure mit KCNS eine schwach rote Färbung. Glühverlust: 41,72% (theoret. 41,86%).

5. Berylliumhydroxyd, metastabil kristallisiert<sup>5)</sup>

Durch Lösen von Berylliumoxyd puriss. Merck in reiner Schwefelsäure wurde Berylliumsulfat gewonnen und aus schwach schwefelsaurer Lösung einige Male umkristallisiert. Das Endprodukt wurde in Wasser gelöst und in der Siedehitze mit Ammoniak gefällt. Das ausgefallene Hydroxyd wurde mehrmals dekantiert, dann 24 Stunden lang mit 10%iger Ammoniaklösung am Rückflußkühler erhitzt und anschließend solange gewaschen, bis im Waschwasser keine Sulfationen mehr nachzuweisen waren. Glühverlust: 42,02% (theoret. 41,86%);  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , bestimmt wie bei Präparat 4: 0,20%; Reaktion auf Fe wie bei Präparat 4.

6. Berylliumoxyd (A)<sup>6)</sup>

Präparat 5 wurde 6 Stunden lang im elektrischen Ofen auf 380–400° erhitzt. Restlicher Wassergehalt: 3,20%.

<sup>1)</sup> R. FRICKE, l. c. Vgl. auch das Existenzgebiet des Hydrargillit unter Natron- und Kalilauge bei R. FRICKE u. P. JUCAITIS, Z. anorg. u. allg. Chem. 191 (1930), 130ff.

<sup>2)</sup> R. FRICKE u. H. HUMME, Z. anorg. u. allg. Chem. 178 (1929), 400. Dort auch das für das Verständnis der Gewinnung wesentliche Zustandsdiagramm.

<sup>3)</sup> Beryllium oxydatum hydricum puriss. Merck.

<sup>4)</sup> A. STOCK, P. PRAETORIUS u. O. PRIESS, Ber. 58 (1925), 1578.

<sup>5)</sup> R. FRICKE u. H. HUMME, l. c.; F. HABER u. G. VAN OORDT, Z. anorg. Chem. 38 (1904), 377.

<sup>6)</sup> Beim Berylliumoxyd und Zinkoxyd haben die Zusätze A, B, C nur die Bedeutung von Präparatbezeichnungen und sollen nicht, wie beim Bayerit die kleinen Buchstaben, strukturelle Unterschiede andeuten. Vgl. hierzu auch R. FRICKE, Koll.-Ztschr. 49 (1929), 229, Anm. 7.



## 7. Berylliumoxyd (B)

Präparat 5 wurde 6 Stunden lang im elektrischen Ofen bei 600° entwässert. Restlicher Wassergehalt: 1,40%.

8. Stabil (rhombisch) kristallisiertes Zinkhydroxyd<sup>1)</sup>

Kaltgesättigte Natronlauge wurde bei 60° mit Zinkoxyd (pro analysi, Merck) gesättigt und die erhaltene Lösung mit Wasser auf das 6—7fache verdünnt. Das Ungelöste setzte sich jetzt in mehreren Stunden vollständig ab. Die klare überstehende Lösung wurde sorgfältig abgehebert und in verschlossenem Gefäß aufgehoben. Nach mehreren Tagen hatte sich auf dem Boden und an der Wandung des Gefäßes ein kristalliner Niederschlag von Zinkhydroxyd fest angesetzt. Nach Abgießen der Mutterlauge und gründlichem Spülen mit kaltem Wasser wurden die Kristalle mittels eines Nickelspatels von der Wand abgetrennt.

Ein weiteres grobkristallines Produkt konnte in folgender Weise gewonnen werden: Die Mutterlauge der oben beschriebenen Fällung wurde bei Gegenwart von feinverteiltem, stabil kristallisiertem Zinkhydroxyd als Bodenkörper im Laufe einer Woche ganz allmählich, aber unter häufigem Umschwenken mit konzentrierter Zinkatlauge versetzt.<sup>2)</sup> Dabei entstanden in großen Mengen Zinkhydroxydkristalle, die der Wand nicht anhafteten. Das Präparat wurde nach gründlichem Dekantieren und Waschen mit kaltem Wasser abgesaugt, über Kaliumhydroxyd getrocknet und über Phosphorpentoxyd und Kaliumhydroxyd aufbewahrt. Wegen der Kohlensäureempfindlichkeit des Zinkhydroxydes wurde beim Waschen nur ausgekochtes Wasser verwandt.

Der CO<sub>2</sub>-Gehalt betrug bei direkter Bestimmung des CO<sub>2</sub> auf trockenem Wege<sup>3)</sup> je nach Feinteiligkeit des Präparates 0,05—0,15%. Glühverluste: 18,16%, 18,17%, 18,23% (theoret. 18,127%).

## 9. Zinkoxyd (A)

Präparat 8 wurde 6 Wochen lang unter einer 9fach normalen Natronlauge bei öfterem Umschütteln aufbewahrt.<sup>4)</sup> Das Präparat wurde sehr gründlich mit kaltem ausgekochtem Wasser gewaschen. Glühverlust: 2,08%.

## 10. Zinkoxyd (B)

Präparat 8 wurde im Hochvakuum 12 Stunden lang neben Phosphorpentoxyd bei 100° entwässert. Restlicher Glühverlust: 1,49%.

## 11. Zinkoxyd (C)

Präparat 8 wurde 4 Stunden lang im elektrischen Ofen bei einer Temperatur von 580—600° entwässert. Es war danach praktisch wasserfrei.

Bezüglich der Röntgenbefunde an den Oxyden vgl. unten bei der Besprechung der Resultate.

<sup>1)</sup> R. FRICKE, C. GOTTFRIED u. W. SKALIKS, l. c., S. 249ff.; ERICH MÜLLER, l. c., S. 140; C. GOTTFRIED u. H. MARK, Z. Kristallogr. **65** (1927), 416. Zum Zustandsdiagramm Zn(OH)<sub>2</sub>-Natronlauge siehe bei R. FRICKE u. H. HUMME, Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 240.

<sup>2)</sup> Vgl. Dissertation F. ENGELHARD, Münster i. W. 1928, S. 15.

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. F. P. TREADWELL, Analytische Chemie, 6. Aufl. Bd. II, S. 321.

<sup>4)</sup> Vgl. R. FRICKE u. TH. AHRNDTS, Z. anorg. u. allg. Chem. **134** (1924), 348; R. FRICKE u. H. HUMME, l. c.

## Die Messungsergebnisse

Als Beispiel für die bei den Messungen vorkommenden Zahlengrößen sind die Resultate von WULLHORST und WAGNER (vgl. unten) an Hydrargillit in Tabelle 1 ausführlich wiedergegeben. In der Tabelle bedeutet  $\Delta t$  die beobachtete Temperaturerhöhung in Grad. Die molekulare Lösungswärme ist aus der beobachteten Wärmetönung stets unter Berücksichtigung der wirklichen Wassergehalte der Präparate berechnet. Sie entspricht jeweils einer solchen Menge der Präparate, welche ein Grammolekül ZnO oder BeO oder  $\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält.

Tabelle 1

## Hydrargillit

Beobachter: B. WULLHORST. Flußsäurekonzentration: 11,59%

Nr. des Versuches	Direkt bestimmte Wasserwerte	Mittel der beiden Wasserwerte	Verwandte Substanzmenge g	$\Delta t$ ° C	Molekulare Lösungswärme Kg-Cal
1	1082,0 1082,2	1082,1	1,3810	0,5947	36,72
2	1085,8 1081,0	1083,4	2,5341	1,0873	36,61
3	1097,2 1098,2	1097,7	1,0574	0,4481	36,68
4	1090,2 1086,4	1088,3	1,4233	0,6084	36,66
5	1093,5 1088,5	1091,0	1,9507	0,8311	36,63

Messungen an anderen Hydrargillitpräparaten

Beobachter: H. WAGNER. Flußsäurekonzentration: 12%

Nr.	Wassergehalt des Präp. %	Mittlerer Wasserwert	Verwandte Substanzmenge g	$\Delta t$ ° C	Molekulare Lösungswärme Kg-Cal
1	35,33	1000,7	0,6177	0,2857	36,47
2	35,33	983,9	0,7190	0,3370	36,35
3	35,31	997,7	0,6076	0,2812	36,38
4	34,70	1004,1	0,9485	0,4440	36,70

Die Messungen an Bayerit (a), Hydrargillit, metastabil und stabil kristallisiertem Berylliumhydroxyd sind mit der gleichen Apparatur in Flußsäure nahezu gleicher Konzentration an einigen anderen Präparaten durch Herrn cand. H. WAGNER einer Nachprüfung unterzogen worden. Die von Herrn WAGNER gefundenen Werte sind in Tabelle 2 mit aufgenommen, welche die von uns erhaltenen Lösungswärmen wiedergibt. Die Unterschiede der von WAGNER bzw. WULL-



HORST beobachteten molekularen Lösungswärmen liegen in der Größenordnung von mehreren zehntel Calorien. Die Diskussion hierzu, sowie Hinweise auf weitere von H. WAGNER vorgenommene Kontrollmessungen folgen weiter unten bei der Besprechung der Resultate.

Tabelle 2  
Molekulare Lösungswärmen

Untersucher Stoff	Glüh- verlust des Präpa- rates %	Beobachter	Konz. d. ver- wandt. Fluß- säure %	Gefundene Lösungswärmen  Kg-Cal	Mittel der Mittelwerte
Bayerit (a)	35,00	WULLHORST	11,59	37,56; 37,63; 37,53; 37,57	} $37,8_4 \pm 0,3$
„	36,55	WAGNER	12,00	37,79	
„	36,05	WAGNER	12,00	38,15	
Bayerit b	36,44	WULLHORST	11,59	37,61; 37,54; 37,50; 37,44; 37,56	$37,5_3$
Hydrargillit	35,33	WULLHORST	11,59	36,72; 36,61; 36,68; 36,66; 36,63	} $36,5_9 \pm 0,2$
„	35,33	WAGNER	12,00	36,47; 36,35; 36,38	
„	34,70	WAGNER	12,00	36,70	
Metastabil krist. Be(OH) <sub>2</sub>	42,02	WULLHORST	11,59	22,52; 22,48; 22,47; 22,54; 22,54	} $22,4_8 \pm 0,15$
„	42,89	WAGNER	12,00	22,32	
„	43,16	WAGNER	12,00	22,61	
Stabil krist. Be(OH) <sub>2</sub>	41,72	WULLHORST	11,59	21,74; 21,72; 21,84; 21,79	} $21,6_4 \pm 0,15$
„	41,93	WAGNER	12,00	21,53; 21,49	
BeO (A)	3,20	WULLHORST	11,59	24,68; 24,87; 24,77; 24,76; 24,88	$24,7_9$
BeO (B)	1,40	WULLHORST	11,59	24,28; 24,27; 24,29; 24,32; 24,30	$24,2_9$
Stabil krist. Zn(OH) <sub>2</sub>	18,19	WULLHORST	3,79	21,53; 21,46; 21,51; 21,51; 21,51	$21,5_0$
ZnO (A)	2,08	WULLHORST	3,79	23,86; 23,94; 23,97; 23,84	$23,9_0$
ZnO (B)	1,49	WULLHORST	3,79	24,49; 24,39; 24,45; 24,52; 24,38	$24,4_5$
ZnO (C)	0,0	WULLHORST	3,79	23,77; 23,77; 23,80; 23,79	$23,7_8$

Die molekularen Lösungswärmen für die Oxyde ändern sich etwas, wenn man das in den Oxyden verbliebene Wasser als Bestandteil von Resten des Hydroxyds auffaßt, aus dem das Oxyd durch Entwässern hergestellt wurde. Es wären danach die in obigen Tabellen für die Oxyde angegebenen Lösungswärmen solche von Mischungen aus bekannten Mengen Oxyd + Hydroxyd. Da die Lösungswärme der betr. Hydroxyde bestimmt war, ließ sich die korrigierte Lösungs-

wärme der Oxyde unter Zugrundelegung obiger Annahme leicht berechnen. Die so gewonnenen Zahlen, welche weiter unten ausschließlich für die Oxyde benutzt werden, finden sich in Tabelle 3.

Tabelle 3  
Korrigierte molekulare Lösungswärmen der Oxyde

Präparatbezeichnung	Mol. Lösungswärme Cal
ZnO (B)	24,7 <sub>1</sub>
ZnO (A)	24,2 <sub>1</sub>
ZnO (C)	23,7 <sub>8</sub>
BeO (A)	24,9 <sub>9</sub>
BeO (B)	24,3 <sub>5</sub>

### Besprechung der Resultate

#### Die Stabilitätsreihenfolgen

Wie man aus Tabelle 2 und 3 erkennt, gruppieren sich die untersuchten Stoffe in folgende Reihen fallenden Energieinhalts, wobei wir die gefundenen Differenzen der molekularen Lösungswärmen zwischen die diesbezüglichen Stoffe schreiben:

Bayerit—1,2 Cal—Hydrargillit<sup>1)</sup>;

BeO (A)—0,6 Cal—BeO (B)—1,9 Cal—metastab. krist. Be(OH)<sub>2</sub>—0,8 Cal<sup>1)</sup>—stabil krist. Be(OH)<sub>2</sub>;

ZnO (B)—0,5 Cal—ZnO (A)—0,4 Cal—ZnO (C)—2,3 Cal—stabil (rhomb.) krist. Zn(OH)<sub>2</sub>.

Die sich hieraus ergebenden Reihenfolgen der Stabilität der kristallisierten Hydroxyde decken sich mit den aus Löslichkeits- und Umwandlungsversuchen ermittelten<sup>2)</sup>, sowie mit den Resultaten von Dampfdruckmessungen.<sup>2)</sup>

#### Die Lösungswärmen der Oxyde

Die bei verschiedenen Temperaturen aus kristallisierten Hydroxyden hergestellten Oxyde ein und desselben Elements zeigen voneinander deutlich verschiedene Lösungswärmen in der Art, daß die Lösungswärme um so größer ist, bei je niedrigerer Temperatur das Oxyd gewonnen wurde. So hat das bei 380—400° hergestellte BeO (A) eine um 0,64 Cal größere Lösungswärme, als das bei 600° gewonnene BeO (B) (Tabelle 3). Das bei 100° hergestellte ZnO (B) hat eine

<sup>1)</sup> Nach Lösungsversuchen in 20%iger Flußsäure fand H. WAGNER den Energieunterschied zwischen Hydrargillit und Bayerit (a) zu 1,3 Cal und den zwischen metastabil und stabil kristallisiertem Be(OH)<sub>2</sub> zu 0,7 Cal.

<sup>2)</sup> Vgl. die oben zitierten Literaturstellen.



Lösungswärme von 24,71 Cal, das bei  $\sim 600^\circ$  gewonnene  $\text{ZnO(C)}$  dagegen eine solche von 23,78 Cal.

Nur das  $\text{ZnO(A)}$ , welches bei Zimmertemperatur durch Entwässern von stabil kristallisiertem Zinkhydroxyd unter konzentrierter Natronlauge gewonnen ist, paßt sich dieser Reihenfolge nicht an und zeigt auffallenderweise nur eine Lösungswärme von 24,21 Cal, also eine kleinere, als das bei  $100^\circ$  gewonnene  $\text{ZnO(B)}$ . Aber dieses Verhalten ist durchaus verständlich, wenn man bedenkt, daß die starke Lauge als gutes Lösungsmittel für  $\text{ZnO}^1)$  die Alterung des Präparats sehr befördern muß. Demnach wäre das bei  $100^\circ$  gewonnene  $\text{ZnO(B)}$  wirklich als das jüngste der drei untersuchten Zinkoxyde anzusehen, wie auch die sogleich noch zu besprechenden Röntgenaufnahmen weiter erweisen.

Unsere Resultate wurden durch Kontrollmessungen H. WAGNER's bestätigt. Dieser fand für ein in gleicher Weise wie  $\text{ZnO(B)}$  bei  $100^\circ$  hergestelltes anderes Zinkoxydpräparat in 12%iger Flußsäure eine um 0,80 Cal größere Lösungswärme, als für geglühtes  $\text{ZnO}$ . Die diese Differenz ergebenden molekularen Lösungswärmen sind berechnet wie die zu Tabelle 2. Dort ist die entsprechende Differenz 0,67 Cal.

Beobachtungen über den Einfluß der Bildungsart von  $\text{ZnO}$  auf die Lösungswärme liegen schon in der Literatur vor.

DE FORCRAND<sup>2)</sup> fand die molekulare Lösungswärme eines durch Entwässern von kristallisiertem Zinkhydroxyd bei  $125^\circ$  hergestellten Zinkoxyds in verdünnter Schwefelsäure um 1,7 Cal höher, als die eines sehr hoch erhitzt gewesenen Zinkoxyds.

W. A. ROTH und P. CHALL<sup>3)</sup> dagegen fanden für auf  $310^\circ$  bzw.  $940^\circ$  erhitztes Zinkoxyd nur Lösungswärmenunterschiede von noch nicht 0,1 Cal. Doch ist über die Vorgeschichte des betr.  $\text{ZnO}$  nichts gesagt, so daß der Befund von ROTH und CHALL nicht als Widerlegung der von DE FORCRAND und uns gefundenen viel größeren Lösungswärmenunterschiede angesehen werden kann. Das gleiche gilt für eine Arbeit von PARKS, HABLUTZEL und WEBSTER<sup>4)</sup>, welche für verschieden hoch erhitzte Zinkoxyde überhaupt keine, bzw. nur sehr

<sup>1)</sup> ERICH MÜLLER, Z. Elektrochem. **33** (1927), 134; R. FRICKE u. H. HUMME, Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 240.

<sup>2)</sup> DE FORCRAND, Ann. chim. phys. (7) **27** (1902), 26, sowie Compt. rend. **134** (1902), 1426.

<sup>3)</sup> W. A. ROTH u. P. CHALL, Z. Elektrochem. **34** (1928), 193. Dort auch weitere Literatur.

<sup>4)</sup> G. S. PARKS, CH. E. HABLUTZEL u. L. E. WEBSTER, Journ. Am. Chem. Soc. **49** (1927), 2792.

kleine Unterschiede der Lösungswärme fanden. Auch aus ihrer Arbeit geht die Vorgeschichte der betr. ZnO-Präparate nicht hervor.

Um womöglich den Grund der gefundenen Lösungswärmedifferenzen zu klären, stellten wir von allen unseren Oxyden mit Cu-Strahlung Röntgenogramme nach DEBYE-SCHERRER her. Dabei zeigte sich, daß diejenigen Oxyde, welche die größten Lösungswärmen geliefert hatten, nämlich das bei 100° gewonnene ZnO(B) und das bei 380° bis 400° gewonnene BeO(A), Debyeogramme ergaben, welche bei den höheren Ordnungen deutlich verbreiterte und abgeschwächte Interferenzen aufwiesen, letzteres im Falle des ZnO(B) besonders stark. In diesen beiden Präparaten mußten also Teilchen vorhanden sein, deren Dimensionen unter 100 m $\mu$  lagen.<sup>1)</sup> Außerdem kam für ZnO(B) wegen des auffallend starken Abfallens der Intensitäten der Interferenzen höherer Ordnung unvollständige Gitterdurchbildung in Frage.<sup>2)</sup> In Übereinstimmung hiermit war auch die diffuse Schwärzung auf dem Film von ZnO(B) stark.<sup>3)</sup>

Dagegen ergaben die drei anderen Oxydpräparate Debyeogramme mit schönen, nicht sichtbar verbreiterten Interferenzlinien bis zu den höchsten Ordnungen, und zwar auch das bei Zimmertemperatur unter starker Lauge gewonnene ZnO(A), welches, wie oben schon erwähnt, durch die Einwirkung der Lauge gealtert sein mußte.

Im übrigen waren alle Diagramme des gleichen Oxyds jeweils einander vollkommen gleich in Linienlage und relativen Intensitäten. Bei den Oxyden mit höheren Lösungswärmen war also auch eine Gitterweite nicht festzustellen.<sup>4)</sup>

Demnach bleibt als nachweisbarer Grund der Lösungswärmedifferenzen der Oxyde verschiedener Herstellung die sehr große Oberflächenentwicklung der jüngsten Oxyde und für ZnO(B) auch unvollständige Gitterdurchbildung.<sup>5)</sup>

LIPSETT, JOHNSON und MAASS<sup>6)</sup> fanden bei Kochsalz, welches aus Teilchen von etwas über 1000 m $\mu$  Kantenlänge bestand, eine

<sup>1)</sup> M. v. LAUE, Ztschr. Kristallogr. **64** (1926), 115; H. MARK, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, Leipzig 1926, S. 443ff. R. GLOCKER, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Berlin 1927, S. 296.

<sup>2)</sup> J. HENGSTENBERG u. H. MARK, Z. Physik **61** (1930), 435.

<sup>3)</sup> l. c. und R. BRILL, Z. Physik **61** (1930), 454.

<sup>4)</sup> Vgl. auch R. FRICKE, Koll.-Ztschr. **49** (1929), 229, Anm. 7, sowie G. F. HÜTTIG u. B. STEINER, Z. anorg. u. allg. Chem. **199** (1931), 152.

<sup>5)</sup> Vgl. hierzu auch G. F. HÜTTIG, O. KOSTELITZ und I. FEHÈR, Z. anorg. u. allg. Chem. **198** (1931), 206.

<sup>6)</sup> S. G. LIPSETT, F. M. G. JOHNSON u. O. MAASS, Journ. Am. Chem. Soc. **49** (1927), 925 u. **50** (1928), 2701.



molekulare Lösungswärme, die um 10—40 g-cal weniger negativ war, als die von grobem Salz. Wenn wir für unsere Stoffe ungefähr die gleiche Oberflächenspannung fest-flüssig annehmen, wie für Kochsalz gegen Wasser, so stimmen die von uns gefundenen Lösungswärmedifferenzen unter Zugrundelegung der aus den Debyeogrammen unserer jüngsten Oxyde erschlossenen Teilchengröße größenordnungsmäßig mit den Resultaten der amerikanischen Forscher überein.

### Die Schwankungen der Lösungswärmen

Nach den Messungen von WAGNER an röntgenographisch geprüften kristallisierten Hydroxyden machen sich auch bei diesen u. U. Teilchengrößeneffekte usw. in den Lösungswärmen bemerklich. Außerdem besteht hier natürlich u. U. auch noch die Möglichkeit der Beimischung geringer Mengen amorphen Materials oder aber von anderen Modifikationen in so kleinen Mengen, daß sie röntgenographisch nicht erkannt werden.

Es ist daher erklärlich, daß, wie aus Tabelle 2 ersichtlich, die molekularen Lösungswärmen ein und desselben Körpers von Präparat zu Präparat um zehntel Calorien schwanken. Die Anwendung einer genaueren kalorimetrischen Methodik, als wir sie verwandt haben, dürfte infolgedessen hier vorläufig nur in besonders günstigen Fällen Zweck haben, wie z. B. beim rhombisch kristallisierten  $\text{Zn(OH)}_2$ .

### Die Bildungswärmen und Dampfdrucke der kristallisierten Hydroxyde

Von besonderem Interesse sind die Bildungswärmen der kristallisierten Hydroxyde aus Oxyd + Wasser, die wir nach Tabelle 2 und 3 im folgenden zusammenstellen:

1.  $\text{BeO (A)} + \text{H}_2\text{O fl.} = \text{Be(OH)}_2$  stabil krist. + 3,3<sub>5</sub> Cal.
2.  $\text{BeO (B)} + \text{H}_2\text{O fl.} = \text{Be(OH)}_2$  stabil krist. + 2,7<sub>1</sub> Cal.
3.  $\text{BeO (A)} + \text{H}_2\text{O fl.} = \text{Be(OH)}_2$  instab. krist. + 2,5<sub>1</sub> Cal.
4.  $\text{BeO (B)} + \text{H}_2\text{O fl.} = \text{Be(OH)}_2$  instab. krist. + 1,8<sub>7</sub> Cal.
5.  $\text{ZnO (B)} + \text{H}_2\text{O fl.} = \text{Zn(OH)}_2$  stabil krist. + 3,2<sub>1</sub> Cal.
6.  $\text{ZnO (A)} + \text{H}_2\text{O fl.} = \text{Zn(OH)}_2$  stabil krist. + 2,7<sub>1</sub> Cal.
7.  $\text{ZnO (C)} + \text{H}_2\text{O fl.} = \text{Zn(OH)}_2$  stabil krist. + 2,2<sub>8</sub> Cal.

Demgegenüber fanden C. MATIGNON und G. MARCHAL<sup>1)</sup> durch Bestimmen der Lösungswärmen von BeO und Berylliumhydroxyd

<sup>1)</sup> C. MATIGNON u. G. MARCHAL, Compt. rend. 181 (1925), 859.

in 30%iger Flußsäure für die Bildungswärme des  $\text{Be}(\text{OH})_2$  2,95 Cal. Ihr  $\text{BeO}$  war durch Glühen von  $\text{BeSO}_4$  bei  $1100^\circ$  erhalten. Das verwandte Berylliumhydroxyd war ein röntgenographisch undefiniertes gefälltes Präparat mit einem Gehalt von 1,14  $\text{H}_2\text{O}$  pro  $\text{BeO}$ .<sup>1)</sup>

Die Bildungswärme des kristallisierten Zinkhydroxyds fand DE FORCRAND<sup>2)</sup> zu 2,19 Cal und die des amorphen zu 4,5—5 Cal. Doch finden sich in dieser Arbeit DE FORCRAND's ungeklärte Unstimmigkeiten im Verhalten der verwandten Oxyde.

MIXTER<sup>3)</sup> ermittelte in nach eigener Angabe sehr unsicherer Weise (nach einer indirekten Methode als Differenz sehr großer Wärmetönungen) den Wert 2,4 Cal.

Die neueste und zuverlässigste Untersuchung auf diesem Gebiet stammt von W. A. ROTH und P. CHALL.<sup>4)</sup> Diese fanden die Bildungswärme des stabil kristallisierten Zinkhydroxyds durch Bestimmen der Lösungswärmen von  $\text{ZnO}$  und  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  in 2 n-Salzsäure bei  $50^\circ\text{C}$  zu 2,36—2,44 Cal, je nachdem wie hoch sie das verwandte MERCK'sche  $\text{ZnO}$ -Präparat vor der Benutzung erhitzt hatten.<sup>5)</sup>

Berechnet man aus den von uns gemessenen Daten die Wasserdampfdrucke der Hydroxyde im Gleichgewicht mit den verschiedenen Oxyden bei  $20^\circ$  nach der NERNST'schen Näherungsgleichung

$$\log p \text{ (mm)} = \frac{-Q}{4,57 T} + 1,75 \log T + 6,48;$$

( $p$  = Dampfdruck in Millimeter Hg,  $Q$  = Bildungswärme des Hydroxyds aus Oxyd + gasförmigem<sup>6)</sup> Wasser in Grammc calorien,  $T$  = abs. Temperatur), so erhält man folgende Werte (für  $T = 293,2$ ):

<sup>1)</sup> G. MARCHAL, Journ. chim. physique **22** (1925), 325.

<sup>2)</sup> DE FORCRAND, Compt. rend. **135** (1902), 36.

<sup>3)</sup> W. G. MIXTER, Z. anorg. Chem. **92** (1915), 395.

<sup>4)</sup> W. A. ROTH u. P. CHALL, Z. Elektrochem. **34** (1928), 193 u. 198. Dort auch weitere Literatur über die Bildungswärmen von  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  und  $\text{ZnO}$ .

<sup>5)</sup> Bezüglich der Diskussion vgl. weiter oben.

<sup>6)</sup> Für die Berechnung ist zu den oben angegebenen Bildungswärmen aus Oxyd und flüssigem Wasser also noch die Verdampfungswärme des Wassers bei  $20^\circ$  zuzuaddieren. Wir verwandten den aus dem Temperaturkoeffizienten des Dampfdruckes nach CLAUSIUS-CLAPEYRON berechneten Wert 10570 cal. Direkt gemessen sind für  $20^\circ$  10550 cal (vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, Physikalisch-Chemische Tabellen, II. Ergänzungsband, 1931, S. 1484). Für die weiter unten folgenden Berechnungen sind die gemessenen Verdampfungswärmen eingesetzt (nach l. c.).



1. Für  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , stabil krist., im Gleichgewicht mit  $\text{BeO}(\text{A})$ :  
 $p = 2,5 \text{ mm.}$
2. Für  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , stabil krist., im Gleichgewicht mit  $\text{BeO}(\text{B})$ :  
 $p = 7,7 \text{ mm.}$
3. Für  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , instab. krist., im Gleichgewicht mit  $\text{BeO}(\text{A})$ :  
 $p = 11,0 \text{ mm.}$
4. Für  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , instab. krist., im Gleichgewicht mit  $\text{BeO}(\text{B})$ :  
 $p = 32,8 \text{ mm.}$
5. Für  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , stabil krist., im Gleichgewicht mit  $\text{ZnO}(\text{B})$ :  
 $p = 3,3 \text{ mm.}$
6. Für  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , stabil krist., im Gleichgewicht mit  $\text{ZnO}(\text{A})$ :  
 $p = 7,7 \text{ mm.}$
7. Für  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , stabil krist., im Gleichgewicht mit  $\text{ZnO}(\text{C})$ :  
 $p = 16,2 \text{ mm.}^1)$

Berücksichtigt man, daß für den normalen Wasserdampfdruck der Hydroxyde bei  $20^\circ \text{C}$  nur ein Gleichgewicht mit bei dieser Temperatur entstandenem Oxyd in Frage kommt, so erkennt man, daß von den oben für stabil kristallisiertes Zinkhydroxyd angegebenen Dampfdrucken der für das Gleichgewicht mit  $\text{ZnO}(\text{B})$  angegebene Wert dem wirklichen am nächsten liegen muß. Aber auch dieser Druck wird nur eine obere Grenze vorstellen, weil ein bei  $20^\circ$  entstandenes ungealtertes  $\text{ZnO}$  u. U. eine noch größere Lösungswärme haben wird, als das bei  $100^\circ$  gewonnene  $\text{ZnO}(\text{B})^2)$  und weil vor allem die Näherungsgleichung hier zu hohe  $p$ -Werte liefert.

Die gleichen Überlegungen gelten für die oben angegebenen Wasserdampfdrucke der beiden kristallisierten Berylliumhydroxyde. Hier werden die für das Gleichgewicht mit  $\text{BeO}(\text{A})$  berechneten Drucke den wirklichen Verhältnissen am nächsten kommen. Doch werden sie den tatsächlichen Wert stärker übersteigen, als die für das stabil kristallisierte Zinkhydroxyd im Gleichgewicht mit  $\text{ZnO}(\text{B})$  berech-

<sup>1)</sup> Der Sättigungsdampfdruck des Wassers bei  $20^\circ \text{C}$  beträgt 17,535 mm.

<sup>2)</sup> Bei der Entwässerung von kristallisiertem  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  unter konzentrierter Alkalilauge [R. FRICKE u. TH. AHRNDTS, Z. anorg. u. allg. Chem. 134 (1924), 348; R. FRICKE u. H. HUMME, Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 240] dagegen wird bald das Gleichgewicht mit gealtertem  $\text{ZnO}$  maßgebend werden. Dem entsprechend können Entwässerungen schon unter Laugen ausgeführt werden, für die  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  bei  $20^\circ$  über 10 mm beträgt [vgl. l. c. und A. STOCK u. P. SEELIG, Ber. 52 (1919), 678].

neten Drucke, weil auch  $\text{BeO(A)}$  noch bei einer Temperatur von etwa  $390^\circ$  gewonnen wurde.

Bei einem Vergleich der von uns berechneten Dampfdrucke mit direkt gemessenen der Literatur ergibt sich folgendes:

Nach GUTBIER und BARFUSS-KNOCHENDÖPPEL ist kristallisiertes Zinkhydroxyd oberhalb  $70^\circ$  unbeständig, weil sein Wasserdampfdruck dann größer ist, als der Sättigungsdampfdruck des Wassers bei der gleichen Temperatur.<sup>1)</sup> Zusammen mit F. ENGELHARD stellten wir fest, daß stabil (rhombisch) kristallisiertes Zinkhydroxyd schon oberhalb  $68^\circ$  in geschlossener Apparatur, also aus demselben Grunde, in Oxyd und Wasser zerfällt.<sup>2)</sup>

Berechnet man aus der oben mitgeteilten Bildungswärme von stabil kristallisiertem Zinkhydroxyd aus  $\text{ZnO(B)} + \text{H}_2\text{O fl.}$  den Dampfdruck dieses Zinkhydroxyds bei  $68^\circ$  (unter Einsatz der Verdampfungswärme des Wassers bei  $68^\circ$ ; vgl. oben), so erhält man  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 252 \text{ mm}$ , während der Dampfdruck des Wassers bei dieser Temperatur  $214,17 \text{ mm}$  beträgt.

In weiteren, bisher nicht publizierten Versuchen zusammen mit F. ENGELHARD<sup>3)</sup> fanden wir für stabil kristallisiertes Zinkhydroxyd bei  $55^\circ$  einen Wasserdampfdruck von rund  $100 \text{ mm Hg}$ . Aus der soeben benutzten Bildungswärme berechnet sich für das gleiche Hydroxyd bei  $55^\circ$   $p_{\text{H}_2\text{O}} = 88 \text{ mm}$ , während der Sättigungsdampfdruck des Wassers bei der gleichen Temperatur  $118,04 \text{ mm}$  beträgt. Es sieht danach so aus, als wenn der gemessene Dampfdruck von etwa  $100 \text{ mm}$  dem Gleichgewicht mit einem gealterten Oxyd entspräche.

Der von verschiedenen Seiten erhobene Befund, daß nach Einleitung der Zersetzung des kristallisierten Zinkhydroxyds der Zerfall auch bei Temperaturen fortschreitet, wo er normalerweise nicht eingeleitet werden kann<sup>4)</sup>, erscheint nach unseren kalorimetrischen Resultaten verständlich, wenn man bedenkt, daß in vielen Fällen bald

<sup>1)</sup> A. GUTBIER u. H. R. BARFUSS-KNOCHENDÖPPEL, mitgeteilt von G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 366. Welche Modifikation des kristallisierten Zinkhydroxyds verwandt wurde, geht leider aus der Publikation nicht hervor.

<sup>2)</sup> R. FRICKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 251 und F. ENGELHARD, Dissertation, Münster i. W. 1928, S. 34.

<sup>3)</sup> F. ENGELHARD, l. c., S. 36.

<sup>4)</sup> A. GUTBIER u. H. R. BARFUSS-KNOCHENDÖPPEL, l. c., F. ENGELHARD, l. c.; R. FRICKE u. H. HUMME, Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 240ff.; ERICH MÜLLER, Z. Elektrochem. **33** (1927), 134 u. 309.



nach Einleitung der Zersetzung neben dem Zinkhydroxyd schon ein etwas gealtertes  $\text{ZnO}$  vorhanden sein wird. Da die Alterung des  $\text{ZnO}$  mit Verringerung der Lösungswärme verbunden ist (Tabelle 2 und 3), resultiert für die Bildungswärme des kristallinen  $\text{Zn(OH)}_2$  aus gealtertem  $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$  ein kleinerer und, und wie wir soeben schon sahen, für den Wasserdampfdruck ein entsprechend größerer Wert.<sup>1)</sup>

Wir wiesen bereits oben darauf hin, daß die aus unseren thermochemischen Resultaten berechenbaren Wasserdampfdrucke der kristallisierten Berylliumhydroxyde wegen der nicht genügend schonenden Herstellung auch des jüngeren der beiden untersuchten  $\text{BeO}$ -Präparate [ $\text{BeO(A)}$  gewonnen bei etwa  $390^\circ$ ] sicher noch wesentlich zu hoch sein würden. Wir können hier auf einen Vergleich mit Daten der Literatur um so mehr verzichten, als es bisher noch nicht gelungen ist, die Wasserdampfdrucke der Berylliumhydroxyde auch nur einigermaßen sicher zu messen.<sup>2)</sup> Es sei nur erwähnt, daß die aus der Bildungswärme des stabil kristallisierten  $\text{Be(OH)}_2$  aus  $\text{BeO(A)} + \text{H}_2\text{O}$  für die in der Literatur bisher behandelten Zersetzungstemperaturen berechneten Wasserdampfdrucke um Zehnerpotenzen höher liegen, als die Literaturwerte. Wir werden binnen kurzem an Hand von in den letzten Jahren von uns gemessenen Zersetzungsdrucken kristallisierter Oxydhydrate auf diese Frage zurückkommen.<sup>3)</sup>

### Zusammenfassung

Zur Ermittlung der Unterschiede des Gehalts an Gesamtenergie wurden die Lösungswärmen einer Reihe von kristallisierten Hydroxyden und von zugehörigen Oxyden in wäßriger Flußsäure gemessen.

Hierbei wurden die bereits früher durch Umwandlungsversuche, sowie an Hand der Löslichkeiten und Dampfdrucke gefundenen Stabilitätsreihenfolgen der untersuchten kristallisierten Hydroxyde bestätigt. Für Oxyde mit den röntgenographisch nachweisbaren Teilchengrößen unter  $100\text{ m}\mu$ , bzw. gestörten Gittern ergaben sich

<sup>1)</sup> So berechnet sich auch aus der von W. A. ROTH u. P. CHALL, l. c., bestimmten Bildungswärme des stabil kristallisierten  $\text{Zn(OH)}_2$  aus gealtertem  $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$  von rund 2,4 Cal für  $50^\circ$  schon ein Zersetzungsdruck von 203 mm.

<sup>2)</sup> F. ENGELHARD, l. c., S. 31 ff.; G. F. HÜTTIG u. K. TOISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 366.

<sup>3)</sup> Zu den oben behandelten Fragen siehe auch CH. SLONIM, Z. Elektrochem. 36 (1930), 439.

bis zu fast 1 Cal größere molekulare Lösungswärmen als für relativ grobteilige Oxyde mit normalen Debyeogrammen.

Vermittels der sich aus den Lösungswärmen ergebenden Bildungswärmen der Hydroxyde aus Oxyd + Wasser wurden nach der NERNST-schen Näherungsgleichung die Dampfdrucke der Hydroxyde berechnet und mit in der Literatur vorliegenden Werten verglichen.

Die beschriebenen Untersuchungen zusammen mit B. WULLHORST wurden in den Jahren 1929 und 1930 im Chemischen Institut der Universität Münster i. W. ausgeführt, die Kontrollmessungen zusammen mit H. WAGNER im Chemischen Institut der Universität Greifswald.

Alle Untersuchungen wurden ermöglicht durch Mittel von seiten der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welcher wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank dafür sagen!

**Greifswald**, *Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität, 12. Dezember 1931.*

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Dezember 1931.



## Über das Verhalten des Poloniums bei der Kristallisation von Metallen

Von G. TAMMANN und A. v. LÖWIS OF MENAR

Mit 19 Figuren im Text

Über die Verteilung von geringen Beimengungen in Metallen und Metallegierungen ist nur wenig bekannt, weil die Metalle undurchsichtig sind, und weil sich geringe Beimengungen leicht der Beobachtung entziehen. Die radioaktiven Elemente können aber schon in außerordentlich geringer Menge nachgewiesen werden durch das Elektroskop und mit der photographischen Platte.

Über die Verteilung radioaktiver Stoffe in den Grundmetallen gibt die photographische Platte die eingehendste Auskunft.

Unter den radioaktiven Elementen zeichnet sich das Polonium durch eine Reihe von Eigenschaften aus, die es ermöglichen, seine Verteilung in den Kristallitenkonglomeraten eingehend zu untersuchen. Seine Halbwertszeit beträgt 136 Tage, der tägliche Verlust macht nur etwa 0,5% aus. Da das Po das letzte strahlende Glied einer radioaktiven Familie ist, entsteht nach Emission eines  $\alpha$ -Teilchens inaktives Pb. Es kann durch die dem  $\alpha$ -Teilchen charakteristische Einwirkung auf die photographische Platte, Bildung einer Punktfolge von bei der Entwicklung sich schwärzenden AgBr-Körnern, erkannt werden.

### Die Herstellung der Poloniumlegierungen

40 g Po-haltiges Bleinitrat der Chininfabrik in Braunschweig, Buchler & Co. wurden in 100 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Salpetersäure gelöst. Die Salpetersäure ist notwendig, um eine Hydrolyse des Salzes zu verhindern. Da das Po edler als Ag ist, so kann es aus dieser Lösung durch alle Metalle gefällt werden, die edler als Pb sind. Von unedleren Metallen würde auch das Pb mitgefällt werden.

Es wurden je 2 g geraspelte Metallspäne von Ag, Cu, Bi, Sb und Pb in je 25 cm<sup>3</sup> der Bleinitratlösung gebracht, die von Zeit zu Zeit durchgeschüttelt wurde. Das Ende der Fällung kann folgendermaßen festgestellt werden. Ein blankes mit Alkohol gewaschenes

Ag-Blech wird eine Stunde in der Lösung geschüttelt und nach dem Trocknen im Elektroskop untersucht. Zeigt das Blech keine Aktivität, so ist alles Po aus der Lösung durch die Metalle gefällt. Nach 24 Stunden waren die Lösungen über den Metallen stets Po-frei.

Die so beladenen Metalle wurden darauf abfiltriert, mit 0,1 n-Salpetersäure und destilliertem Wasser gewaschen und darauf zusammengeschmolzen. Da das Po bei 900° merklich zu verdampfen beginnt, empfiehlt es sich, die Ag- und Cu-Späne vor dem Zusammenschmelzen zu Pastillen zusammenzupressen.

Die mit Po beladenen Metallspäne wurden bis auf die des Ag im Wasserstoffstrom zusammengeschmolzen. Die Pb-Späne, die sich besonders stark oxydiert hatten, mußten, nachdem sie geschmolzen waren, längere Zeit mit Wasserstoff behandelt werden, um einen einheitlichen Regulus zu erhalten.

Da Zn und Cd auch Pb fällen, so wurde zur Herstellung ihrer Legierungen das Po aus der Bleinitratlösung zuerst mit Ag gefällt, und dann mit dem Ag zusammen in Salpetersäure gelöst. Nach Ausfällen des Ag mit Salzsäure wurde die Lösung eingedampft, mit stärkerer Salzsäure aufgenommen und diese Lösung dann auf 0,1 n-HCl verdünnt. Aus dieser Lösung wurde dann das Po mit Zn oder Cd gefällt. In einer 0,1 n-HCl-Lösung tritt die Hydrolyse des Poloniumchlorides nicht ein.<sup>1)</sup>

Auch zur Herstellung der Legierungen des Po mit Sn und Te wurde das Po aus der salzsauren, Pb-freien Lösung durch diese Metalle gefällt, weil die salpetersaure Bleinitratlösung Sn und Te zu stark angreift.

Die Po-Legierungen enthielten auf je 2 g Metall angenähert die in 10 g des Bleinitrats vorhandene Po-Menge. Da diese mit der Zeit abnimmt, so wurden bei späteren Herstellungen entsprechend größere Mengen des Bleisalzes in Arbeit genommen. Beim Zusammenschmelzen der Ag- und Cu-Legierungen traten durch Verdampfen nicht unerhebliche Verluste an Po ein.

#### Die poloniumhaltigen Legierungen

Die Legierungen zeigten im Elektroskop eine viel geringere Aktivität als die Metallspäne, auf die das Po gefällt worden war, da die Reichweite der  $\alpha$ -Teilchen in den Metallen nur 10—20  $\mu$  beträgt, und das Po sich in den Legierungen nicht mehr auf der Ober-

<sup>1)</sup> M. GUILLOT, Journ. chim. physique 28 (1931), 14.



fläche, sondern im Inneren derselben befindet. Auf den polierten Schliffebenen der Legierungen war eine Struktur nicht zu erkennen, auch nicht unter dem Mikroskop bei den stärksten Vergrößerungen. Nach Korngrenzenätzung traten nur feine Linien als Korngrenzen hervor. Es waren nie Spuren von Eutektikum an diesen Korngrenzen zu erkennen.

Auch ein Einfluß des Po-Gehaltes auf die Korngröße konnte nicht festgestellt werden. Reguli aus demselben Metall mit und ohne Po-Zusatz zeigten bei oberflächlichem Vergleich keine merklichen Unterschiede in der Korngröße. Auch die Kornzählung ergab beim Sb keinen Einfluß des Po-Zusatzes.

Es wurden zwei Sb-Proben, die eine mit, die andere ohne Po-Zusatz geschmolzen und unter denselben Bedingungen abgekühlt. Die Abkühlungsgeschwindigkeit betrug zwischen 700 und 500° durchschnittlich 0,32° pro Sekunde. Die Kornzählung ergab im Mittel von 5 Zählungen auf je 2,25 mm<sup>2</sup> Oberfläche, daß die Kornzahlen innerhalb ihrer Schwankungen nicht verschieden sind.

Tabelle 1

	Zahl der Kristallite pro 2,25 mm <sup>2</sup>	Mittlerer Korndurchmesser in mm
In reinem Sb. . . . .	102 ± 12	0,148
In Po-haltigem Sb . . .	104 ± 12	0,147

#### Der Nachweis des Poloniums mit der photographischen Platte

Auf die photographische Platte wirken die Dämpfe vieler Stoffe, besonders aber unedle Metalle, wie Al, Mg, Zn und Cd, indem sie den Wasserstoff der Luft zersetzen, wobei sich Wasserstoffperoxyd bildet, welches auf die lichtempfindliche Schicht diffus einwirkt, so daß bei der Entwicklung regellos verteilte Ag-Körner entstehen.<sup>1)</sup>

Auch die radioaktiven Strahlen erzeugen mit Ausnahme der  $\alpha$ -Strahlen in der lichtempfindlichen Schicht eine regellos verteilte latente Schwärzung. Die  $\alpha$ -Strahlen erzeugen Punktfolgen von 8 bis 12 Ag-Körnern, die nach Entwicklung derselben hervortreten. Alle AgBr-Körner, die auf der geraden Bahn eines  $\alpha$ -Teilchens liegen, werden bei der Entwicklung schwarz.<sup>2)</sup> Die Länge der auf den Platten sichtbaren Punktfolgen geschwärzter AgBr-Körner wächst mit abnehmendem Einfallswinkel des  $\alpha$ -Teilchens in die AgBr-Emul-

<sup>1)</sup> C. DOMBROWSKY, Diss. Leipzig 1908.

<sup>2)</sup> E. MÜHLESTEIN, Arch. Sc. phys. et nat. 4 (1922), 38.

sion. Unter dem Mikroskop sind diese Punktfolgen deutlich sichtbar und man kann die Zahl der Punkte, d. h. der geschwärzten AgBr-Körner, aus denen sie bestehen, auszählen. In der Regel sind diese Punktfolgen geradlinig, doch können sie auch gekrümmt sein, infolge der Verzerrung der Gelatineschicht beim Trocknen der entwickelten Platten.<sup>1)</sup> Die  $\alpha$ -Strahlen des Po haben in der Gelatineschicht eine Reichweite von  $27\mu$ .<sup>2)</sup> Die Ag-Körner haben je nach der Plattensorte und der Entwicklungsdauer einen Durchmesser von  $0,7\text{--}5\mu$ , bei einem mittleren Abstand von  $1,9\mu$ .<sup>2)</sup> Es können von einem  $\alpha$ -Strahl, der unter einem möglichst geringem Winkel in die Gelatineschicht einfällt, bis zu 12 AgBr-Körner geschwärzt werden.

Es besteht die Möglichkeit, Po in den Metallen nachzuweisen, wenn man ihre Schiffe mit der Schliffebene auf die Platte legt, und die Platte nach einer bestimmten Expositionszeit entwickelt.

Bei einer Punktfolge der maximalen Länge von  $27\mu$  ergibt sich eine Vergrößerung des Po-Atoms, dessen Durchmesser sicherlich nicht mehr als  $10^{-6}\text{ mm}$  beträgt, auf das 27000fache. Bei senkrechter Incidenz wird nur ein Korn sichtbar, dessen Durchmesser  $0,7\text{--}5\mu$  groß ist, was einer Vergrößerung auf das 700—5000fache entspricht. Bei einer Expositionszeit von 16 Stunden zerfallen 0,3% der vorhandenen Po-Atome, hierbei entstehen  $\alpha$ -Strahlen, von denen allerdings nur ein Teil zur Platte fliegt und sich hier sichtbar macht.

Zur Zählung der Punktfolgen sind Platten zu wählen, bei denen die Schleierschwärzung möglichst gering ist. Auch die schleierfreiesten Platten, wie z. B. die blauempfindlichen photomechanischen Platten der Firma SIGURD und die Imperial-Prozeßplatten enthalten immer noch nach dem Entwickeln etwa 15000—20000 geschwärzte Körner pro Quadratmillimeter, doch stört eine solche Schleierschwärzung noch nicht den Nachweis von  $\alpha$ -Strahlen. Bei den hochempfindlichen Platten ist die Schleierschwärzung viel stärker und ihr Korn ist so groß, daß auf ihnen  $\alpha$ -Bahnen von der Schleierschwärzung schwer zu unterscheiden sind. Doch lassen sich diese zu einem schnellen qualitativen Nachweis des Po benutzen, da bei ihnen die Expositionszeit bedeutend abgekürzt werden kann.

Das photographische Verfahren bietet den Vorteil, sich ein Bild über die Verteilung des Po in den Metallen machen zu können, zu entscheiden, ob es in den Kristallen homogen verteilt ist oder sich an den Korngrenzen befindet.

<sup>1)</sup> M. MICHL, Wiener Ber. IIa 121 (1912), 1431.

<sup>2)</sup> M. BLAU, Wiener Ber. IIa 139 (1930), 327.



### Die Verteilung des Poloniums in den Metallen

Zur Herstellung der Radiogramme wurden die Po-haltigen Reguli angeschliffen und poliert, wobei darauf zu achten ist, daß die Schlifffläche möglichst plan wird, so daß sie in allen Punkten die Gelatineschicht der Platte berührt. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, werden die Bilder unscharf. Die Anschliffe wurden in kleinen Pappschachteln auf die Platten gelegt. Um ein Verrutschen der Metalle auf den Platten zu verhindern, wurden sie mit einem Wattebausch leicht an dieselben durch den Deckel angedrückt. Zur Aufnahme dienten die photomechanischen Platten der Firma Sigurd, die von der Firma in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt wurden. Obwohl bei ihnen ihres kleinen Kornes wegen die Expositionszeit etwa viermal länger gewählt werden mußte als bei den hochempfindlichen Platten, bieten sie den Vorzug schärferer Abbildungen, so daß die Originale stark vergrößert werden können. Die Expositionszeit betrug für Ag, Cu, Bi, Sb und Pb 48 Stunden, für Sn, Cd und Te 72 und für das Zn 120 Stunden.

Die Radiogramme der Po-haltigen Metalle geben die aus der Schmelze sich bildende Struktur deutlich wieder. Die zuerst ausgeschiedenen Kristalle enthalten sehr viel weniger Po als das zuletzt kristallisierte.

Es ist zu berücksichtigen, daß die Po-haltigen Teile auf den Radiogrammen sehr verbreitert erscheinen. Wenn sich das Po in unimolekularer Schicht an den Korngrenzen befinden würde, so wäre die Breite der Schwärzung an den Korngrenzen auf den Radiogrammen gleich der doppelten Reichweite der Strahlen in der Gelatineschicht, also  $54\mu$ , bei 5facher Vergrößerung gleich 0,25 mm, was etwa der Breite der dünnsten Streifen auf den Bildern entspricht.

In längeren schmalen Dendriten sind das Ag, Cu und Pb aus ihren Schmelzen kristallisiert (Figg. 1, 2 und 3). Bi (Fig. 4) zeigt gedrungene Dendrite und Sn (Fig. 5) solche, die parallel in der Schmelze von unten herauf gewachsen sind. Sb, Cd und Zn (Figg. 6, 7 und 8) haben eine körnige Struktur. Beim Sb ist der Regulus vom Rande zur Mitte zu kristallisiert, wo sich die Beimengungen mit dem Po angereichert haben, hier haben die Kristallite eine nadelförmige Ausbildung. Zuletzt sind die Beimengungen mit dem Po kristallisiert, wodurch eine besonders intensive Schwärzung der Platte erfolgt ist. Beim Zusammenschmelzen des mit den Po beladenen Cd und Zn hat sich das Po in der Oxydhaut angereichert, das Metall selbst enthält infolgedessen nur wenig Po, das, wie deut-



Fig. 1. Ag. Vergr. 5fach  
Expos.-Zeit 48 Std.

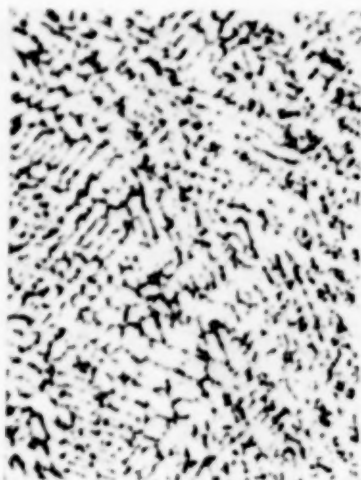


Fig. 2. Cu. Vergr. 5fach  
Expos.-Zeit 48 Std.

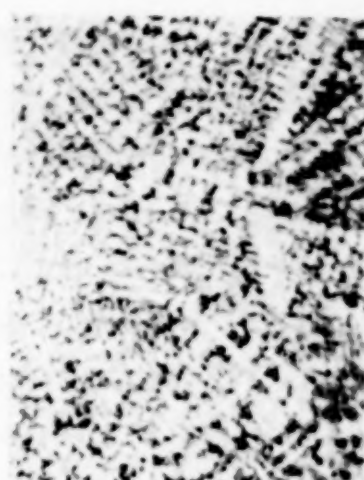


Fig. 3. Pb. Vergr. 5fach  
Expos.-Zeit 48 Std.



Fig. 4. Bi. Vergr. 5fach  
Expos.-Zeit 48 Std.

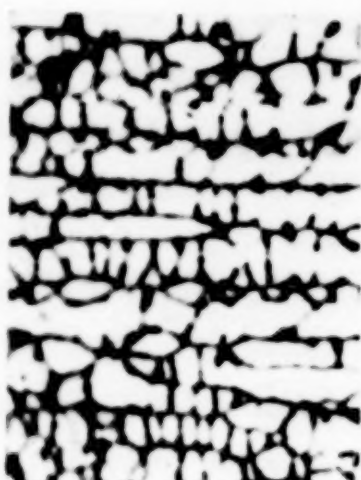


Fig. 5. Sn. Vergr. 5fach  
Expos.-Zeit 72 Std.

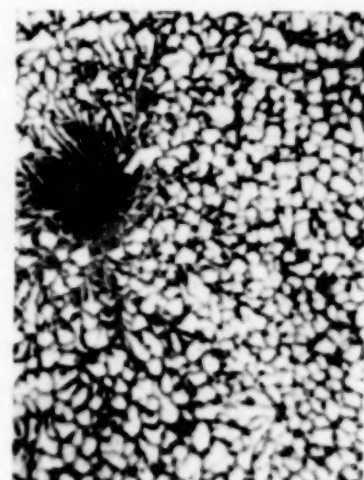


Fig. 6. Sb. Vergr. 5fach  
Expos.-Zeit 48 Std.

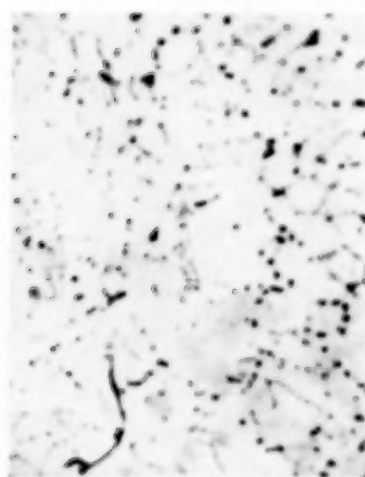


Fig. 7. Cd. Vergr. 5fach  
Expos.-Zeit 72 Std.

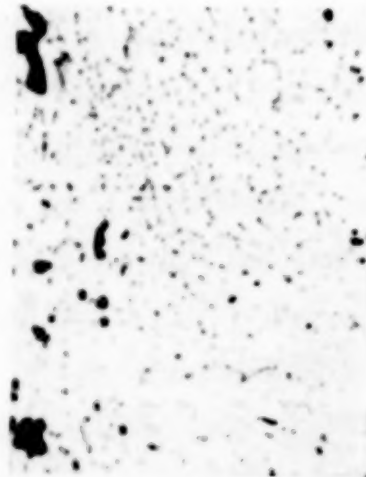


Fig. 8. Zn. Vergr. 5fach  
Expos.-Zeit 120 Std.

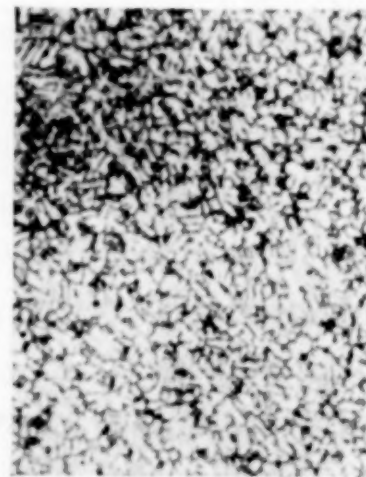


Fig. 9. Te. Vergr. 5fach  
Expos.-Zeit 72 Std.

lich zu erkennen, an den Korngrenzen auskristallisiert ist. Das Te-Radiogramm (Fig. 9) ist besonders feinkörnig mit Andeutungen von kleinen Dendriten.



1. Ätzt man die Schliffe, deren Radiogramme soeben beschrieben wurden, so daß auf ihnen Korngrenzenätzung entsteht, und vergleicht man diese Grenzen mit den Grenzen, an denen sich das Po-haltige Polyeutektikum befindet, so findet man vollständige Übereinstimmung. Das Po ist also bei der Kristallisation mit dem Polyeutektikum vor den Grenzen der Kristallite hingeschoben worden und hat sich dort ausgeschieden, wo die Kristalle zum Schluß der Kristallisation aneinanderstießen.

2. Poliert man die Po-haltigen Sn- und Pb-Stücke, so wird nach dem Ätzen besonders deutlich auf dem Sn nach kurzer Zeit ein sehr viel kleineres Korn sichtbar. Auf dem Radiogramm ist zu erkennen, daß das Po an den aus der Schmelze entstandenen Korngrenzen angehäuft ist, nicht aber an denen des kleinen Rekristallisationskorns.

3. Zur Unterscheidung des aus der Schmelze gebildeten Kornes, von dem bei einer Umwandlung entstehenden, könnte man dem betreffenden Metall Po zusetzen und dadurch auf einem Radiogramm die aus der Schmelze entstandenen Korngrenzen sichtbar machen. Denselben Schliff könnte man ätzen und photographieren. Aus dem Vergleich beider Photogramme würde man dann ersehen, welche Korngrenzen bei der Kristallisation und welche bei der Umwandlung entstanden sind.

Es wurde beim Eisen versucht, die Korngrenzen der Kristallisation und der Umwandlung zu unterscheiden. Carbonyleisenpulver wurde mit Po beladen, zu einer Pastille zusammengepreßt und zusammengeschmolzen. Obwohl das mit Po beladene Fe-Pulver stark radioaktiv war, so hatte doch der Regulus seine Aktivität vollständig verloren, weil sich das Po schon bei 900—1000° schnell verflüchtigt.

4. Bei demselben Metall ist die Breite der um die Kornflächen geschwärzten Streifen verschieden. Der Grund hierfür ist folgender:

Wenn die Schicht *b* der Po-haltigen Zwischensubstanz senkrecht zur lichtempfindlichen Schicht *a* verläuft, so wird die Schwärzung nur durch die Reichweite der  $\alpha$ -Teilchen in der Gelatineschicht bestimmt. Wenn aber die Schicht *b* (Fig. 10) den Winkel  $\gamma$  mit der Schicht *a* bildet, so werden  $\alpha$ -Teilchen auch die Schärfe des Keiles zwischen *a* und *b* durchdringen können, wodurch die schwarzen Streifen auf der photographischen Platte verbreitert werden. Je kleiner der Winkel  $\gamma$  ist, um so stärker wird diese Verbreiterung

sein. Wie erwähnt, sollen bei unimolekularer Schicht des Po die dünnsten schwarzen Streifen auf den Radiogrammen  $54\mu$  dick sein.

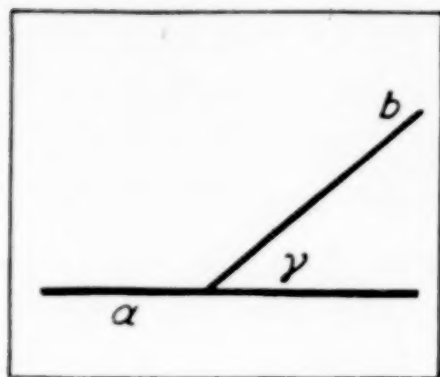


Fig. 10



Fig. 11. Korngrenzen des Ag. Vergr. 40fach

Mißt man bei 40facher Vergrößerung die Breite der schwarzen Streifen auf der Originalplatte (z. B. Fig. 11), so erhält man für die auf natürliche Größe bezogenen Streifenbreiten folgende Werte:

Tabelle 2

	Streifenbreite
Ag, Sn . . . . .	50—60 $\mu$
Bi, Zn, Cd . . . . .	45—55 $\mu$
Cu, Sb, Te . . . . .	30—35 $\mu$

Die Grenzen der schwarzen Streifen sind recht verwaschen, doch weist die Übereinstimmung der gemessenen Werte mit den erwarteten darauf hin, daß das gesamte Po in sehr dünner Schicht an den Kristallitengrenzen ausgeschieden ist.

5. Von der Expositionszeit ist die Streifenbreite nicht abhängig. Beim Sb wurde sie nach Expositionszeiten von 1, 4, 8, 16 Stunden gemessen und Streifenbreiten gefunden, die zwischen 30 und 33  $\mu$  lagen.

6. Die Streifenbreite wird von der verschiedenen Härte des Metalls und des Polyeutektikum beeinflusst werden. Wenn beim Schleifen die polyeutektische Schicht ausgehöhlt wird, so werden die aus ihr auf die Platte gelangenden  $\alpha$ -Strahlen nur senkrecht die Platte treffen können, wodurch die geschwärzten Streifen schmal werden. Wenn das Grundmetall also wie das Sb hart und spröde ist, so sind die Streifen dünn, wenn es dagegen wie beim Sn weich ist, sind die Streifen breit.



7. Während die Korngrenzen auf den Radiogrammen mit bloßem Auge betrachtet zusammenhängende Streifen bilden, lösen sie sich unter dem Mikroskop bei starker Vergrößerung in einzelne kleine sternförmige Gebilde auf, die sich zum Teil gegenseitig überstrahlen. Fig. 12 zeigt die Korngrenzen auf dem Radiogramm von Po-haltigen Sb bei 200facher Vergrößerung nach 8stündiger Exposition. Das Po ist also auch in der Zwischensubstanz nicht gleichmäßig verteilt, sondern hat sich an einzelnen Stellen ausgeschieden,

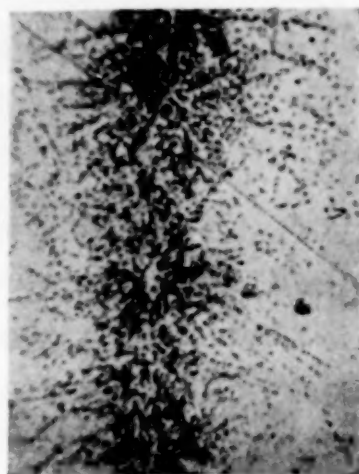


Fig. 12  
Korngrenzen des Sb  
Vergr. 200fach

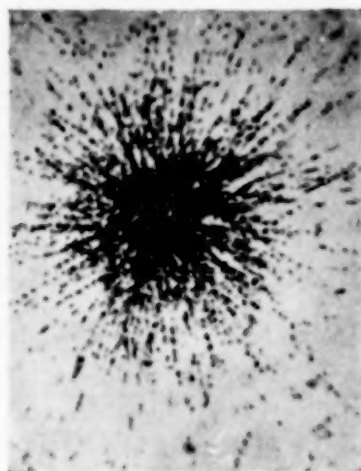


Fig. 13  
Stern von  $\alpha$ -Strahlen  
Vergr. 200fach

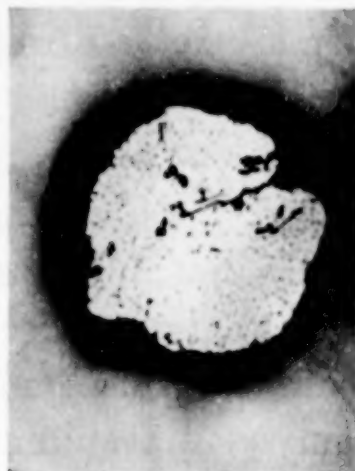


Fig. 14  
Schwärzungshof b. Zn  
Vergr. 1,5fach

von denen aus die Strahlung nach allen Richtungen erfolgt. Fig. 13 zeigt einen einzelnen alleinstehenden Po-reichen Stern bei 200facher Vergrößerung.

8. Beim Zusammenschmelzen von Zn- und Cd-Spänen, die mit Po beladen sind, bleibt das Po zum größten Teil in der Oxydhaut stecken und erzeugt daher um das betreffende Stück einen Schwärzungshof (Fig. 14). Bei längerer Reduktion im Wasserstoffstrom verschwindet dieser Schwärzungshof.

#### Die Löslichkeit des Poloniums in den Metallen

Nach den Radiogrammen 1—9 hat es den Anschein, als ob das Po in den zuerst ausgeschiedenen Kristallen nicht vorhanden ist. Betrachtet man aber die Radiogramme unter dem Mikroskop, so erkennt man einige Punktfolgen, welche Stellen auf den Kristalliten-ebenen zwischen den Korngrenzen entsprechen. Es müssen also auch einige Po-Atome in dem Metall gelöst sein. Es wurde aus der Anzahl dieser Punktfolgen die Konzentration des in den Metallen bei ihrer Kristallisation verbleibenden Po bestimmt.

Da die  $\alpha$ -Teilchen bei schräger Incidenz auf die photographische Platte nach ihrer Entwicklung Punktfolgen erzeugen<sup>1) 2) 3)</sup>, so ist die Zählung von  $\alpha$ -Teilchen möglich und auch schon versucht worden.<sup>4) 5) 6)</sup>

Schwieriger wird die Zählung der  $\alpha$ -Teilchen in dem vorliegenden Falle, da außer schräger Incidenz auch senkrechte stattfindet. Sie ist aber durchführbar bei Beachtung folgender Tatsache. Bei einer 400fachen Vergrößerung ist die Tiefenwirkung des Mikroskops schon so groß, daß durch Heben und Senken des Tubus übereinanderliegende AgBr-Körner erkannt und dadurch von der Schleierschwärzung, die nur aus einzelnen Körnern besteht, unterschieden werden können.

Das Produkt aus der Anzahl aller vorhandenen Po-Atome, der Zerfallskonstante  $k$  und der Expositionszeit  $t$  in Sekunden ist gleich der Zahl der in der Zeiteinheit zerfallenden Po-Atome.  $\frac{1}{4}$  dieses Produktes ist angenähert gleich der Zahl  $n$  der Punktfolgen auf einem Quadratmillimeter des Radiogrammes, da nicht alle  $\alpha$ -Strahlen zur Platte gelangen und hier Punktfolgen erzeugen. Die  $\alpha$ -Strahlen werden nach allen Richtungen emittiert; liegen die zerfallenden Po-Atome nahe der Schlifffläche, so gelangt die Hälfte aller Strahlen zur Platte. Je tiefer die Po-Atome im Metall sitzen, desto kleiner wird dieser Bruchteil. Er wird Null, wenn die Entfernung der Po-Atome von der Schliffebene gleich der Reichweite der  $\alpha$ -Strahlen in dem betreffenden Grundmetall ist. Daher wird nur  $\frac{1}{4}$  der entstehenden  $\alpha$ -Teilchen die Platte treffen.

Es ist also:

$$\text{Zahl der Po-Atome} = \frac{4 \cdot n}{k \cdot t}.$$

Die Zahl der Atome des Grundmetalls, die sich in dem Volumen  $1 \text{ mm}^2$  mal der Reichweite  $R$  (in Millimeter) befindet, ist, wenn  $N$  die LOSCHMIDT'sche Zahl,  $d$  die Dichte und  $A$  das Atomgewicht bedeuten, gleich dem folgenden Ausdruck:

$$\text{Zahl der Atome des Grundmetalls} = \frac{N \cdot R \cdot d}{A \cdot 1000}.$$

<sup>1)</sup> S. KINOSHITA, Proc. Roy. Soc. **83** (1910), 432.

<sup>2)</sup> M. REINGANUM, Phys. Ztschr. **12** (1911), 1072.

<sup>3)</sup> M. MICHL, Wien. Ber. **121** (1912), 1413; **123** (1914), 1955.

<sup>4)</sup> F. MAYER, Ann. Phys. **41** (1913), 931.

<sup>5)</sup> L. MYSSOWSKY u. P. TSCHICHOW, Z. Physik **44** (1927), 408.

<sup>6)</sup> M. BLAU, Wien. Ber. **139** (1930), 327.



Die Konzentration der Po-Atome in Prozenten ist gleich dem Quotienten ihrer Zahl dividiert durch die Anzahl der Atome des Grundmetalls mal 100:

$$\text{Konzentration der Po-Atome in Prozent} = \frac{4 \cdot n}{k \cdot t} \cdot \frac{A \cdot 1000}{N \cdot R \cdot d} \cdot 100.$$

Auf den benutzten Imperial-Prozeßplatten wurden Punktfolgen beobachtet, in denen die maximale Zahl der geschwärzten AgBr-Körner 12 betrug. Da aber Punktfolgen, welche weniger als 3 AgBr-Körner schwärzen, nicht als solche erkannt werden, ist die Zahl der Punktfolgen um  $\frac{1}{4}$  zu klein ausgefallen. Berücksichtigt man das, so ergibt sich für die prozentuale Po-Konzentration nach Einführung der Werte für  $k = 5,88 \cdot 10^{-8}$  und  $N = 6,06 \cdot 10^{23}$  die Gleichung:

$$\text{Konzentration der Po-Atome in Prozent} = \frac{1,5 \cdot 10^{-11} \cdot n \cdot A}{t \cdot d \cdot R}.$$

Die Reichweite  $R_1$  der  $\alpha$ -Teilchen wurde nach folgender Formel berechnet:<sup>1)</sup>

$$R_1 = \frac{\sqrt[3]{A_1}}{d_1} \cdot \sqrt[3]{\frac{Z_1}{A_1}} \cdot \sqrt[3]{\frac{A_2}{Z_2}} \cdot \frac{d_2}{\sqrt[3]{A_2}} \cdot R_2.$$

Hier bedeuten  $Z$  die Ordnungszahl,  $A$  das Atomgewicht und  $d$  die Dichte. Die Werte mit dem Index 1 beziehen sich auf das Grundmetall und die Werte mit dem Index 2 auf Wasserstoff, indem die Reichweite der Po- $\alpha$ -Strahlen 16,4 cm beträgt. Hiernach berechnen sich für die untersuchten Metalle folgende Reichweiten:

Tabelle 3

	Bi	Te	Sn	Sb	Cd
Reichweite	15,7	21,9	16,5	24,2	13,5 $\mu$

Zur Auszählung der Punktfolgen müssen die Po-haltigen Metalle ein möglichst großes Korn haben, damit Punktfolgen, die von  $\alpha$ -Strahlen verursacht sind, die von ihren Grenzen stammen, nicht mitgezählt werden. Durch sehr langsame Abkühlung der Schmelzen (1° pro 10 Minuten) wurden Kristallite bis zu 5 mm Durchmesser erhalten. Die sorgfältig polierten Metalle mit planen Schliffen wurden auf Imperial-Prozeßplatten gelegt, nach bestimmten Zeiten entwickelt und die Punktfolgen ausgezählt.

<sup>1)</sup> H. RAUSCH v. TRAUBENBERG, Z. Physik 2 (1920), 268.

In den folgenden Tabellen ist ein Beispiel der Punktfolgenzählung für Sb angegeben. Sie wurde auf einer Fläche von  $0,0144 \text{ mm}^2$  ausgeführt. Es wurden geändert die Expositionszeit und die Anschliffstellen von 2 verschiedenen Reguli, von denen die Schmelze des zweiten die doppelte Menge Po des Regulus I enthielt.

## Regulus I

Tabelle 4

Zahl der Punktfolgen auf  $0,0144 \text{ mm}^2$   
nach 8stündiger Exposition

1	0	0
1	1	2
1	1	1
0	0	0
1	3	2
2	0	1
1	0	0
0	1	2
3	1	0
0	1	1

Im Mittel 0,9

Tabelle 5

Zahl der Punktfolgen auf  $0,0144 \text{ mm}^2$   
nach 48stünd. Exposition. Der Regulus war neu angeschliffen worden

5	6	8
3	5	6
8	3	6
5	8	3
4	7	5
4	4	7
6	5	5
6	4	7
4	4	4
7	5	4

Im Mittel 5,6

## Regulus II

Tabelle 6

Zahl der Punktfolgen auf  $0,0144 \text{ mm}^2$   
nach 16stündiger Exposition

2	1	1
3	0	0
4	1	3
1	1	2
3	2	3
1	1	4
1	2	0
0	1	3
0	1	1
1	3	1

Im Mittel 1,6

Tabelle 7

Zahl der Punktfolgen auf  $0,0144 \text{ mm}^2$   
nach 48stünd. Exposition. Der Regulus war neu angeschliffen worden

2	5	5
4	5	3
6	7	5
5	6	4
7	3	5
3	5	3
4	7	6
4	5	4
5	6	4
7	5	5

Im Mittel 4,8

In der folgenden Tabelle 8 sind die nach verschiedenen Expositionszeiten gezählten Punktfolgen auf eine 8stündige Expositionszeit reduziert. Die Abweichungen der verschiedenen Zählungen untereinander betragen im Mittel 7%.

Obwohl die Expositionszeit stark verändert wurde und auch verschiedene Anschliffstellen von 2 Proben verschiedener Herstellung untersucht wurden, ist die Übereinstimmung der Ergebnisse gut.



Tabelle 8

	Zahl der Punktfolgen auf 0,0144 mm <sup>2</sup>	Umgerechnet auf eine 8stünd. Exposition
Regulus I		
Expositionszeit 8 Stunden . .	0,9	0,90 + 0,04
Expositionszeit 48 Stdn., neu angeschliffen . . . . .	5,6	0,93 + 0,07
Regulus II		
Expositionszeit 16 Stunden .	1,6	0,80 - 0,06
Expositionszeit 48 Stdn., neu angeschliffen . . . . .	4,8	0,80 - 0,06
Im Mittel . . . . .		0,86 ± 0,06

In dieser Weise wurde auch für die Metalle, deren Schmelzen angenähert denselben Po-Gehalt hatten, die Zahl der Punktfolgen bestimmt, aus denen dann die Konzentrationen des in den Metallen enthaltenen Po berechnet wurden.

Tabelle 9

	Dichte	Reichweite	Zahl der Punktfolgen auf 1 mm <sup>2</sup> nach 8stündiger Expositionszeit	Po-Konzentration in %
Bi	9,8	15,7	744,0	$5,28 \cdot 10^{-10}$
Te	6,24	21,9	222,0	$1,08 \cdot 10^{-10}$
Sn	7,28	16,5	83,4	$4,29 \cdot 10^{-11}$
Sb	6,69	24,2	59,7	$2,34 \cdot 10^{-11}$
Cd	8,64	13,5	45,8	$2,31 \cdot 10^{-11}$

Die Konzentration des Po in seinen gesättigten Mischkristallen ist außerordentlich gering. Überraschend ist es, daß auch im Bi und Te, die dem Po nahe verwandt sind, die Löslichkeit so klein ist und in ihrer Größenordnung sich nur wenig unterscheidet von der in den Metallen, die dem Po ferner stehen.

Man könnte der Meinung sein, daß die geringe Löslichkeit des Po darauf zurückzuführen ist, daß sich das Po nicht als Metall, sondern als Oxyd in der Schmelze gelöst hat. Dieser Annahme widersprechen aber die Resultate folgender Versuche:

Die Po-haltigen Metalle Bi, Sb, Cd und Zn wurden in einem Schiffchen bei 700° mit reinem sauerstofffreien Wasserstoff behandelt. Die Behandlung des Po-haltigen Zn wurde bei 500° und die des Cd bei 400° ausgeführt. Eine Änderung der Radiogramme der so reduzierten Metalle war nicht zu erkennen, auch nicht, nachdem das flüssige Po-haltige Bi und Pb 6 Stunden lang mit Wasserstoff behandelt worden war.

Da das Po ein Analogon des Te ist, so ist es sehr wahrscheinlich, daß es ähnlich wie das Te mit anderen Metallen Verbindungen bildet, wodurch sein Partialdruck über der Schmelze erheblich erniedrigt wird. In der Tat wurden beim Zusammenschmelzen des Po-haltigen Ag und Cu bei 1100° nur geringe Po-Verluste bemerkt, obwohl das Po sich zwischen 900 und 1000° verflüchtigt.

Sehr auffallend ist die geringe Löslichkeit des Po in den Te-Kristallen. Da das Po und Te zu derselben natürlichen Gruppe im engeren Sinne gehören, so wäre hier eine Mischkristallbildung zu erwarten. Es ist nicht wahrscheinlich, daß das Po und Te miteinander Verbindungen bilden, daher könnte sich das Po mit den Beimengungen des Te verbunden haben, die sich in festem Te nicht lösen.

#### Die Verteilung des Poloniums in Te-haltigen Metallen

Das Po bildet wahrscheinlich als Analogon des Te mit den Metallen analoge Verbindungen. Von diesen Te-Metallverbindungen ist bekannt, daß sie weder in dem betreffenden Metall noch im Te selbst erheblich löslich sind. Es besteht die Wahrscheinlichkeit, daß, wenn auch das Po in einem Metall wenig löslich ist, seine Verbindung mit dem Metall in der analogen Te-Verbindung doch eine größere Löslichkeit zeigen wird. Da der Nachweis von Po oder Po-Verbindungen durch die photographische Platte bis zu außerordentlich geringen Konzentrationen möglich ist, so wurden folgende mit Po beladene Metalle mit Te zusammengeschmolzen, so daß der Te-Gehalt die in der folgenden Tabelle enthaltenen Atomprocente betrug:

Tabelle 10

	Te-Gehalt in Atom-%			Te-Gehalt in Atom-%	
Bi-Te	40	75	Sn-Te	20	65
Sb-Te	40	75	Pb-Te	20	65

Der Te-Gehalt ist so gewählt, daß die Zusammensetzungen ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{SnTe}$  und  $\text{PbTe}$ ) zwischen den beiden Te-Gehalten liegen. In den Legierungen mit dem kleineren Te-Gehalt ist das Eutektikum reich an dem Grundmetall und in dem mit dem größeren Te-Gehalt Te-reich. Die Figg. 15 und 16 geben die Radiogramme der Te-reichen Legierungen des Bi und Sb, und die Figg. 17 und 18 die der Te-armen Pb- und Sn-Legierungen wieder. Die Radiogramme der Te-armen Bi- und Sb-Legierungen und die der Te-reichen Pb- und Sn-Legierungen sind diesen ganz ähnlich, da auch hier die be-



treffende Te-Verbindung zuerst kristallisiert ist und zwar in denselben Formen, und dann erst das Eutektikum. Die zuerst ausgeschiedenen Kristalle der Te-Verbindungen haben die Platten nicht geschwärzt, während die Po-haltigen Eutektika die Platten geschwärzt haben. Die Löslichkeit des Po in den Kristallen der Verbindungen ist von derselben Größenordnung wie in den reinen



Fig. 15  
Po-halt. Bi-Te-Legierung  
77 At.-% Te. Vergr. 5fach



Fig. 16  
Po-halt. Sb-Te-Legierung  
75 At.-% Te. Vergr. 5fach

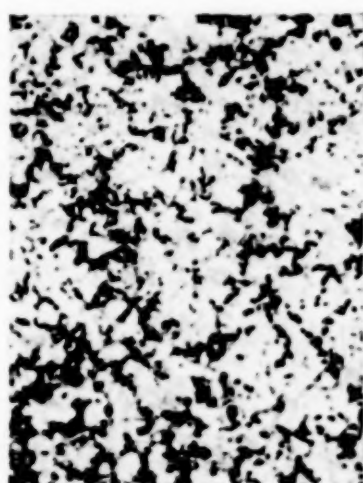


Fig. 17  
Po-halt. Pb-Te-Legierung  
20 At.-% Te. Vergr. 5fach

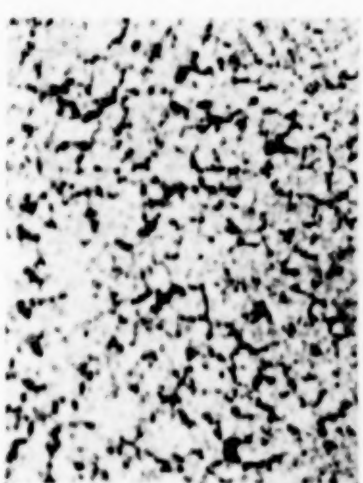


Fig. 18  
Po-halt. Sn-Te-Legierung  
20 At.-% Te. Vergr. 5fach

Grundmetallen. An den hellen Stellen, über denen die Te-Verbindungen lagen, erkennt man unter dem Mikroskop Punktfolgen wie unter den Kristallen der Grundmetalle (vgl. S. 154). Im Eutektikum der Figg. 15 und 16 erkennt man, daß die Verteilung des Po eine ungleichmäßige ist. Die zwischen den primär ausgeschiedenen Po-armen Kristallen befindlichen Massen bestehen aus 2 Strukturelementen der sekundär kristallisierten Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  oder  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und Te, zwischen denen sich ein wenig der Po-reichen Grund-

masse befindet. Diese Struktur weist daraufhin, daß nach Ausscheidung der Kristalle  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  sekundär diese Kristallarten mit Te kristallisiert sind und zum Schluß erst das Po-haltige Eutektikum. Die Schwärzung der sekundären Kristallisationsflächen entsteht durch Überstrahlung der Nadeln von  $\alpha$ -Teilchen, die aus dem Po-Eutektikum zwischen den Nadeln kommen.

#### Die Verteilung des Poloniums im Polyeutektikum

Im folgenden wird gezeigt, daß die Po-haltigen Kristalle nicht zu dem Polyeutektikum gehören, in dem sich alle Beimengungen zum Schluß der Kristallisation anhäufen, sondern, daß die Po-haltigen Kristalle sich erst nach der Verflüssigung des Polyeutektikums in demselben auflösen, also vor der Kristallisation des Polyeutektikums zur Ausscheidung gelangt sind. Der Schmelzpunkt des Polyeutektikums kann bestimmt werden, indem man die Temperatur feststellt, bei der das Rückstandshäutchen der Zwischensubstanz eines Walzplättchens im harten Zustand seine gefaserte Struktur in die wabige ändert.<sup>1)</sup>

Oberhalb der Temperatur des Schmelzpunktes des Polyeutektikums hört das Kornwachstum auf, weil die einzelnen Körner von flüssigem Polyeutektikum voneinander getrennt werden. Man hat also in der Bestimmung der Temperatur, von der an die Kornzahl nicht mehr abnimmt, ein Mittel, den Schmelzpunkt des Polyeutektikums zu bestimmen.

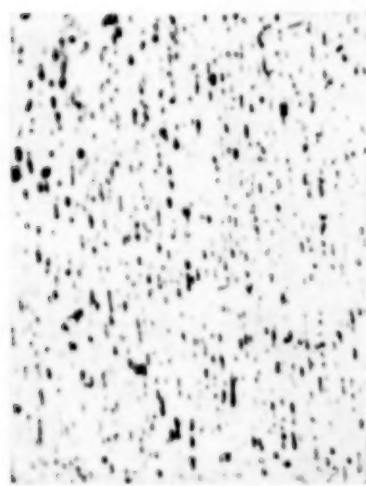


Fig. 19. Faserstruktur eines Po-halt. Cd-Plättchens  
Vergr. 5fach

Bei den Po-haltigen Metallen kann an Stelle dieses Verfahrens auf den Radiogrammen das Temperaturintervall des Überganges der gefaserten Schwärzung der harten Plättchen in die wabige Verteilung nach Aufschmelzen des Polyeutektikums oder nach Lösung des Po in demselben festgestellt werden. Fig. 19 zeigt das Radiogramm eines gewalzten Cd-Plättchens.

Zu flüssigem Po-haltigem Cd wurden je 0,2% Cu, Pb, Bi und Sb gegeben. Die Legierungen wurden gewalzt und Stücke derselben je eine halbe Stunde auf Tempera-

<sup>1)</sup> G. TAMMANN u. A. HEINZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 147.



turen der folgenden Tabelle 11 erhitzt. Nach Herstellung der Radiogramme dieser Plättchen wurde die Zahl der Kristallite pro  $0,36 \text{ mm}^2$  gezählt.

Tabelle 11

Eutekt.-Temp. in °C	Zahl der Kristallite pro $0,36 \text{ mm}^2$			
	0,2% Bi 146°	0,2% Pb 250°	0,2% Sb 290°	0,2% Cu 314°
310	85	127	98	86
285	80	135	110	112
260	87	134	172	156
210	90	195	243	210
170	100	270	310	305

Man ersieht aus der Tabelle, daß nach Zusatz des Pb und Sb zum Cd die Kornzahl des Cd nach dem Erhitzen auf Temperaturen über  $235^\circ$  und  $272^\circ$  sich nicht mehr ändert, während sie unterhalb dieser Temperaturen mit wachsender Temperatur abnimmt. Bei diesen Legierungen liegt also der Schmelzpunkt des Polyeutektikums unter der eutektischen Temperatur der binären Cd-Legierungen. Bei Zusatz von Bi zum Cd liegt der Schmelzpunkt des Polyeutektikums unter  $170^\circ$ , der tiefsten Temperatur, auf die die Legierung erhitzt wurde, und bei Cu-Zusatz scheint der Schmelzpunkt des Polyeutektikums bei  $310^\circ$  zu liegen. Wesentlich ist es, daß bei den Schmelzpunkten der Polyeutektika des Bi, Pb und Sb das Po sich noch nicht um die Kristallite verteilt hatte, also nicht zusammen mit dem Polyeutektikum geschmolzen war. Auf den Radiogrammen war die durch den Po-Gehalt hervorgerufene Schwärzung noch nicht verändert, sondern gefasert, wie bei dem ursprünglichen harten Plättchen. Das gilt für Erhitzungen bis  $285^\circ$ . Erst nach dem Erhitzen auf  $310^\circ$  begann die Schwärzung auf den Radiogrammen sich auf den Korngrenzen zu zeigen. Die Po-haltigen Kristalle lösen sich also in dem Polyeutektikum des Bi-haltigen Cd in dem weiten Temperaturintervall von  $140$ — $310^\circ$  auf. Bei dem Pb-haltigen Cd liegt dieses Temperaturintervall etwa zwischen  $255^\circ$  und  $310^\circ$ . Auch bei dem Cu-haltigen Cd beginnt die Po-haltige Flüssigkeit, sich bei  $310^\circ$  um die Kristallite zu ziehen.

#### Zusammenfassung

1. Das Polonium ist vor anderen Metallen ausgezeichnet durch seine geringe Neigung zu Mischkristallbildung. Seine gesättigten Mischkristalle enthalten nur  $2,31 \cdot 10^{-11}$  bis  $5,28 \cdot 10^{-10} \%$  Po.

2. Als Analogon des Te sollte das Po mit anderen Metallen ähnlich Verbindungen wie das Te eingehen, und diesen sollte eine erhöhte Löslichkeit in den entsprechenden kristallisierten Te-Verbindungen zukommen. Auch diese Erwartung trifft nicht zu, ebenso wie die einer erhöhten Löslichkeit in kristallisiertem Te.

3. Bei der Kristallisation Po-haltiger Metalle beginnt die Po-Ausscheidung bei Temperaturen, die erheblich oberhalb des Schmelzpunktes des Polyeutektikums liegen.

**Göttingen**, *Institut für physikalische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Januar 1932.



## Über Säurehydrate und Hydroxoniumsalze

Von A. HANTZSCH

Mit 2 Figuren im Text

Die Säuren sind nach meinen zahlreichen Untersuchungen in Wasser, Alkoholen und Äther teils als Hydrate, Alkoholate und Ätherate, also als „Solvate“, teils als Hydroxoniumsalze  $X[H_3O]$  bzw. mono- oder dialkylierte Hydroxoniumsalze  $X[H_2OC_2O_5]$  und  $X[H \cdot O(C_2H_5)_2]$  gelöst. In Übereinstimmung mit dem von mir aufgestellten Grundsatz, daß die Acidität der Säuren nur chemisch durch ihre verschiedene Tendenz zur Salzbildung bestimmt wird, sind die Säuren in diesen Medien um so weitgehender als Hydroxoniumsalze gelöst, je stärker sie sind, und um so mehr als Hydrate (bzw. Alkoholate oder Ätherate) in Lösung, je schwächer sie sind.

Hiervon ausgehend, wird im folgenden für die verschiedenen Klassen der stärksten bis zu den schwächsten Säuren die Frage nach der Konstitution ihrer wasserreicheren Hydrate und Hydroxoniumsalze zunächst in Lösung und dann auch im festen Zustand behandelt.

Als Grundlagen kommen vier Methoden der Aciditätsbestimmung in Betracht:

1. Die elektrische Methode: Bestimmung der Leitfähigkeit; die älteste Methode WILHELM OSTWALD's, nach der die Konzentration der Hydroxoniumsalze (d. i. nach der ursprünglichen rein physikalischen Deutung, die der  $H^+$ -Ionen) ermittelt wird; bei schwachen Säuren bekanntlich sehr gute Resultate liefernd, bei starken Säuren aber deshalb versagend, weil sie in wäßriger Lösung (fast) vollkommene Elektrolyte sind, also (fast) nur als Hydroxoniumsalze gelöst sind, und sich deshalb nahezu gleichartig verhalten.

2. Die optische Methode: Bestimmung der Lichtabsorption durch optischen Vergleich der Lichtabsorption von Säuren mit ihren Estern einerseits und ihren Salzen andererseits; auf Grund der Beobachtung, daß Säuren auch als Solvate in indifferenten Lösungsmitteln (als Hydrate, Alkoholate oder Ätherate) von ihren Estern optisch nicht wesentlich verschieden sind, und daß ihre Hydroxoniumsalze mit ihren Alkalisalzen in Lösung innerhalb der Versuchsfehler identisch

sind — wie an den Lösungen der Salpetersäure am genauesten festgestellt worden ist.

3. Indikatormethoden; beruhend auf dem Prinzip, daß die Salze eines basischen Indikators um so leichter in ihre Komponenten in möglichst indifferenten Lösungsmitteln zerfallen, je schwächer die betreffende Säure ist; wobei die Konzentration des frei gewordenen Indikators kolorimetrisch annähernd genau bestimmt wird.

4. Kinetische Methoden, nach welchen die Aciditäten der Säuren ermittelt werden durch Bestimmung ihrer verschieden starken chemischen Aktivität im homogenen Zustand und in verschiedenen Lösungsmitteln; so durch ihre Zersetzung des Diazoessigesters unter Abspaltung des Stickstoffs und in wäßrigen Lösungen polarimetrisch durch die Inversion des Rohrzuckers.

Am zweckmäßigsten, weil zu den eindeutigsten Resultaten führend, sind zuerst zu behandeln die

#### Verbindungen der Perchlorsäure mit Wasser,

da diese stärkste Säure mit fast allen der Salzbildung fähigen Stoffen Salze bildet. Daß schon ihre Verbindung mit 1 Mol Wasser Hydroxoniumperchlorat  $[\text{ClO}_4][\text{H}_3\text{O}]$  ist, hat M. VOLMER<sup>1)</sup> dadurch bewiesen, daß sie röntgenographisch ein dem Ammoniumperchlorat  $[\text{ClO}_4][\text{H}_4\text{N}]$  entsprechendes Kristallgitter besitzt. Außerdem sind aber noch fünf Hydrate<sup>2)</sup>, insgesamt also sechs Hydrate bekannt, deren Wassergehalt von 1—3½ Mol reicht. Die Reaktionswärmen zwischen Perchlorsäure und 1—40 Mol Wasser sind nach BERTHELOT<sup>3)</sup> sehr groß und nehmen nach der folgenden Tabelle bis dahin und wahrscheinlich noch weiter merklich zu; obgleich die Anfangswerte wegen der großen, fast unvermeidlichen Versuchsfehler ungenau sind:

Mole $\text{H}_2\text{O}$ auf 1 Mol Säure	1	2	3	5	10	15	20	25	40
Wärmetönung	12500	13700	14500	15000	16900	18100	18900	19500	20100
Zuwachs der W. T.	1200	800	1000	1400	1200	800	600	600	

Diese großen Hydratationswärmen, die bis zu großen Verdünnungen steigen und der großen Affinität dieser stärksten Säure zum Wasser

<sup>1)</sup> M. VOLMER, Lieb. Ann. 440 (1924), 200. So erfolgreich aber diese Methode hier und in ähnlichen Fällen zur Lösung chemischer Fragen dienen kann, so können doch ihre Ergebnisse, ohne Rücksicht auf chemisch feststehende Tatsachen, zu Trugschlüssen führen. So wird, um nur ein Beispiel anzuführen, die hiernach dem Natriumphosphit erteilte Strukturformel  $\text{Na}-\text{PO}(\text{OH})_2$ , mit Bindung des Alkalimetalls an den Phosphor, sicher von jedem Chemiker als unmöglich abgelehnt worden.

<sup>2)</sup> v. WYK, Z. anorg. Chem. 32 (1904), 115; 48 (1906), 1.

<sup>3)</sup> BERTHELOT, Compt. rend. 23 (1881), 291.



entsprechen, sind jedenfalls durch weitere Anlagerung zahlreicher Wassermoleküle an das Monohydroxoniumsalz entstanden, entsprechen also der allgemeinen Formel  $[\text{ClO}_4][\text{H}_3\text{O} \dots n\text{H}_2\text{O}]$ . Daß das Wasser sich nicht teilweise auch an das Anion  $\text{ClO}_4$  anlagert, läßt sich hier allerdings nicht direkt beweisen, wohl aber indirekt dadurch, daß sich nach meinen optischen Untersuchungen der im Ultraviolett stark absorbierenden Nitrate und der Salpetersäure in wäßrigen Lösungen das Spektrum der letzteren dann nicht mehr merklich verändert, sobald nach einer gewissen Verdünnung die Hydrate  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{OH} \dots n\text{H}_2\text{O}$  vollständig in die mit den Lösungen der Alkalinitrate  $[\text{NO}_3]\text{Me}$  optisch identischen Hydroxoniumnitrate  $[\text{NO}_3][\text{H}_3\text{O} \dots n\text{H}_2\text{O}]$  übergegangen sind.

Die übrigen Säuren mit vier Sauerstoffatomen scheiden für diese Untersuchung aus; denn die Permangansäure ist weder in freiem Zustand noch in Form von Hydraten bekannt, erweist sich aber hierdurch als sehr viel schwächer als Perchlorsäure. Die Perjodsäure reagiert als mehrbasische Säure und die Perchromsäuren enthalten ihre Sauerstoffatome zum Teil in superoxydartiger Bindung.

Daher sind nunmehr zu behandeln die Hydrate der stärksten Säuren mit drei Sauerstoffatomen im Anion, also

#### die Hydrate der Sulfonsäuren $\text{R} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ , $n\text{H}_2\text{O}$

Das Dihydrat der Tetralin-2-Sulfonsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{11} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  absorbiert, wie ich gezeigt habe<sup>1)</sup>, in Chloroformlösung nicht wie ihr Ester  $\text{C}_{10}\text{H}_{11} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , sondern sehr ähnlich wie ihre Alkalisalze in wäßriger Lösung, und kann danach nur das Hydroxoniumsalz  $[\text{C}_{10}\text{H}_{11} \cdot \text{SO}_3][\text{H}_3\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}]$  sein. Und da, wie wir gleichfalls kinetisch ermittelt haben, die Stärke aller Sulfonsäuren von deren stärkster, der Trichlormethylsulfonsäure  $\text{CCl}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ , nur wenig verschieden ist, sind alle Hydrate derselben auch Hydroxoniumsalze.

Danach entsprechen alle zahlreichen Monohydrate der Salzformel  $\text{R} \cdot \text{SO}_3][\text{H}_3\text{O}]$ , die Dihydrate der Mesitylen- und Pseudocumol-Sulfonsäure der analogen Formel  $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{SO}_3][\text{H}_3\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}]$ , das Trihydrat der Azobenzolsulfonsäure der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_3][\text{H}_3\text{O} \dots (\text{H}_2\text{O})_2]$  usw. Der starken Acidität der Sulfonsäuren entsprechend, enthalten auch ihre alkoholischen Lösungen Äthylhydroxoniumsalze  $\text{R} \cdot \text{SO}_3][\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5]$ , wie von FR. BACHMANN für die Benzolsulfonsäure optisch nachgewiesen worden ist.

<sup>1)</sup> A. HANTZSCH, Ber. 60 (1927), 1936.

Die zahlreichen Hydrate der Schwefelsäure sind, da ihre Acidität von derselben Größenordnung ist wie die der Sulfonsäuren, ebenfalls Salze; ihr Monohydrat entspricht der Formel  $\text{HO} \cdot \text{SO}_3[\text{H}_3\text{O}]$  und ihre wasserreicheren Hydrate der Formel  $[\text{SO}_4][\text{H}_3\text{O} \dots n \text{H}_2\text{O}]$ , die sich nur wegen ihrer Dibasizität nicht weiter auflösen läßt.

Daß die Schwefelsäure schwächer ist, als die Perchlorsäure, zeigt sich auch an den von Dr. DINAKAR KARVÉ mit dem von uns konstruierten Mikrokalorimeter<sup>1)</sup> bestimmten Lösungswärmen von Wasser in der Säure:

Mole $\text{H}_2\text{O}$ auf 1 Mol $\text{SO}_4\text{H}_2$ . . .	1	2	3	5	10	15	20	50	100
Wärmetönung . . . .	6200	9000	11200	13500	15200	15800	16200	16800	17300

Denn ihre Hydratisierungswärmen sind viel kleiner als die der Perchlorsäure und werden auch mit steigendem Wassergehalt schon bei geringeren Verdünnungen fast konstant. Daß Schwefelsäure aber doch noch eine sehr starke Säure ist, zeigt sich durch Vergleich mit dem Verhalten der Salpetersäure gegen Wasser. Denn die

#### Hydrate der Salpetersäure

verhalten sich wesentlich anders, da diese Säure trotz ihrer drei Sauerstoffatome erheblich schwächer ist, als Schwefelsäure und die Sulfonsäuren.<sup>2)</sup> Das Monohydrat vom Schmelzp.  $-38^\circ$  und das Trihydrat vom Schmelzp.  $-20^\circ$  werden bei diesen tiefen Temperaturen zwar die Hydroxoniumsalze  $[\text{NO}_3][\text{H}_3\text{O}]$  und  $[\text{NO}_3][\text{H}_3\text{O} \dots 2\text{H}_2\text{O}]$  sein, obgleich dies wegen deren Zersetzlichkeit optisch nicht nachgewiesen werden konnte. Allein bei gewöhnlichen Temperaturen enthalten die aus diesen verflüssigten Hydraten entstandenen Lösungen zufolge ihrer Absorptionsspektren Gleichgewichte zwischen Salzen und Hydraten; so besteht z. B. die Flüssigkeit  $\text{NO}_3\text{H} + 1\text{H}_2\text{O}$  annähernd zu einem Drittel aus dem Hydroxoniumsalz  $[\text{NO}_3][\text{H}_3\text{O}]$  und zu zwei Dritteln aus dem Hydrat  $\text{HO} \cdot \text{NO}_2 \dots \text{H}_2\text{O}$ , in der mit steigender Temperatur erwartungsgemäß die Konzentration des Hydrats steigt. Erst bei Anwesenheit von etwa 50 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1 Mol  $\text{NO}_3\text{H}$  ist die Säure optisch identisch mit Kaliumnitrat, enthält also erst dann ausschließlich sehr wasserreiche Polyhydroxoniumnitrate.<sup>3)</sup> Daß die Salpetersäure viel schwächer ist als Schwefelsäure und die Sulfon-

<sup>1)</sup> D. KARVÉ, Ber. 58 (1925), 956.

<sup>2)</sup> A. HANTZSCH u. A. WEISSBERGER, Z. phys. Chem. 125 (1927), 251.

<sup>3)</sup> A. HANTZSCH, Ber. 58 (1925), 950.



säuren, zeigt sich auch darin, daß ihre Lösungswärmen in Wasser viel geringer sind<sup>1)</sup> und schon sehr bald fast konstant werden, wie folgende Tabelle zeigt:

Mole $\text{H}_2\text{O}$ auf 1 Mol $\text{NO}_3\text{H}$ . . . . .	5	10	15	20	25	30
Wärmetönung . . . . .	6665	7318	7400	7458	7480	7490

Diese Konstanz wird also durch etwas mehr als 30 Mol Wasser erreicht, und die optische Konstanz durch etwas weniger als 50 Mol Wasser; was in Anbetracht der erheblichen Fehlerquellen beider Methoden doch genügend genau anzeigt, daß die Salpetersäure erst durch etwa 40 Mol Wasser vollständig in Hydroxoniumnitrate verwandelt wird.

Ferner ist auch die Salpetersäure deshalb viel schwächer als die Sulfonsäuren, weil sie in alkoholischer Lösung, in der letztere noch als Salze  $[\text{R} \cdot \text{SO}_3][\text{H}_2\text{OC}_2\text{H}_5]$  vorhanden sind, zufolge ihres esterähnlichen Absorptionsspektrums überwiegend als Alkoholat  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{OH} \dots \text{HOC}_2\text{H}_5$  und in ätherischer Lösung vollständig als Ätherat  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{OH} \dots \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  gelöst ist.

Da das Anion  $[\text{NO}_3]'$  in wäßriger Lösung sich optisch nicht wesentlich verändert, so wird es auch chemisch durch Wasser nicht wesentlich verändert. Die Säure wird also auch nicht partiell, wie bisweilen noch angenommen wird, durch Wasser in „Orthosalpetersäure“  $\text{NO}(\text{OH})_3$  verwandelt. Es ist danach berechtigt, anzunehmen, daß gemäß obigen Formeln nur das Hydroxonium hydratisiert wird.

Von den übrigen Säuren mit drei Sauerstoffatomen scheidet deren stärkste, die Chlorsäure und auch die Bromsäure wegen ihrer Unbeständigkeit, ebenso die Jodsäure wegen ihrer Tendenz zur Polymerisation für die Untersuchung ihrer Verbindungen mit Wasser aus. Daher werden jetzt die wichtigsten einbasischen Säuren mit nur zwei Sauerstoffatomen in ihrer Beziehung zum Wasser behandelt.

#### Die Hydrate der Carbonsäuren $\text{R} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , $n\text{H}_2\text{O}$

Auch hier sei mit der stärksten Säure begonnen: Die Trichlor-essigsäure wird zwar wegen ihrer sehr großen Leitfähigkeit in wäßriger Lösung schon durch wenig Wasser vollständig dissoziiert, also in eine Lösung von Hydroxoniumsalzen verwandelt, aber von Alkohol und Äther noch leichter als die Salpetersäure zu den auch chemisch inaktiven Solvaten gelöst. Das bisher unbekannte Monohydrat der bei  $55^\circ$  schmelzenden Säure schmilzt, wie von Dr. W. Voigt an

<sup>1)</sup> Die hierbei auftretenden geringen Volumänderungen können hierbei vernachlässigt werden.

einem gleichmolekularen Gemisch von  $\text{CCl}_3\cdot\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$  ermittelt wurde, bei  $-15^\circ$ . Ob es ein Solvat oder ein Salz ist, konnte allerdings optisch wegen der geringen Unterschiede zwischen der Säure und ihren Salzen nicht entschieden werden; da es aber nach obigem  $70^\circ$  tiefer schmilzt als die Säure und in benzolischer Lösung nahezu vollständig in seine Komponenten zerfällt, ist es fast sicher nicht das Salz  $\text{CCl}_3\cdot\text{CO}_2](\text{H}_3\text{O})$ , sondern das Hydrat  $\text{CCl}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}\dots\text{OH}_2$ . Die Säure wird also erst durch eine größere Zahl von Wassermolekülen vollständig in Polyhydroxoniumsalze  $[\text{CCl}_3\cdot\text{CO}_2][\text{H}(\text{OH}_2)_n]$  verwandelt, und zwar, da sie viel schwächer als Salpetersäure ist, durch weit mehr als 50 Moleküle.

Ebenso dürfte das bekannte Dihydrat der Oxalsäure, weil es schon bei  $20^\circ$  verwittert, der Hydratformel  $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HOCO}-\text{COOH}\dots\text{OH}_2$  entsprechen.

Das Verhalten der schwachen Carbonsäuren zu Wasser sei an dem der Essigsäure entwickelt. Die Konzentration des in wäßriger Lösung durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmten, völlig dissoziierten Hydroxoniumacetats  $[\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2][\text{H}\cdot(\text{OH}_2)_n]$  ist sehr gering und steigt mit steigender Verdünnung so langsam, daß Essigsäure selbst bei der größten Verdünnung niemals vollständig in das Hydroxoniumsalz verwandelt wird. Außerdem ist Hydroxoniumacetat in diesen Lösungen nur in dem beständigsten Zustand der völlig dissoziierten und stark hydratisierten Ionen vorhanden. Schon danach kann das Monohydrat der Essigsäure nicht Hydroxoniumacetat sein. Seine Existenz ist auch nur indirekt nachgewiesen worden von W. H. COLLES<sup>1)</sup> und von D. E. TSAKALOTOS<sup>2)</sup> durch Viskositätsmessungen; sein Schmelzpunkt liegt aber, da ein Gemisch von 1 Mol Säure und 1 Mol Wasser bei  $-13^\circ$  schmilzt, ebenfalls erheblich unter dem der homogenen Säure. Sicher ist aber dieses Solvat nicht, wie man bisweilen immer noch annimmt, Orthoessigsäure  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})_3$ , da diese, wie von mir für den Orthoessigester  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  nachgewiesen ist, als völlig gesättigte Verbindung optisch durchlässig sein müßte, während das verflüssigte Hydrat ebenso stark absorbiert wie verdünntere wäßrige Lösungen. Auch ist das Wasser im Monohydrat nicht gemäß der Formel  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}\dots\text{OH}_2$  am Hydroxylwasserstoff gebunden, sondern am ungesättigten Carbonylsauerstoff gemäß der Formel  $\text{CH}_3\cdot\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O}\dots\text{HOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ , da auch Essigester, weil er in Wasser merklich

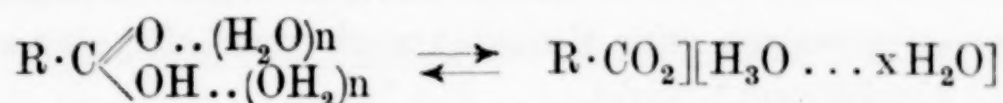
<sup>1)</sup> W. H. COLLES, Chem. Soc. 89 (1906), 1252.

<sup>2)</sup> D. E. TSAKALOTOS, Compt. rend. 146 (1908), 1146 u. 1272.



schwächer absorbiert als in allen anderen Lösungsmitteln, darin als das Hydrat  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \dots \text{HOH} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  gelöst ist. Wahrscheinlich wird aber in dem Säuremonohydrat das Wasser an beide anlagerungsfähige Atome, im Sinne der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \dots \text{H} \\ \text{OH} \dots \text{OH} \end{smallmatrix}$  angelagert sein.

Dasselbe gilt natürlich für alle Carbonsäuren; nur verschieben sich natürlich die Lösungsgleichgewichte



mit Zunahme ihrer Acidität immer stärker auf die Seite der Hydroxoniumsalze.

Von den anderen monomolaren Säuren mit zwei Sauerstoffatomen  $\text{RO}_2\text{H}$ , z. B. den Sulfinsäuren  $\text{R} \cdot \text{SO}_2\text{H}$  sind Hydrate nicht bekannt; ebensowenig von den monomolaren Säuren mit nur einem einzigen Sauerstoffatom, z. B. von  $\text{ClOH}$  und  $\text{BrOH}$ . Beide fallen also für diese Untersuchung fort. Es sind daher zum Schluß zu behandeln die

#### Hydrate der sauerstofffreien Halogenwasserstoffe,

von denen bekanntlich Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff nach den Leitfähigkeitsbestimmungen von WILHELM OSTWALD zu den stärksten Säuren gehören, da sie schon bei der geringen Verdünnung  $v = 2$  fast vollständig dissoziiert, d. i. als Polyhydroxonium-Haloid-salze  $\text{X}[\text{H}(\text{OH}_2)_n]$  gelöst sind. Ihre zahlreichen Verbindungen mit Wasser sowie mit Alkoholen und Äther zerfallen aber wegen des gasförmigen Zustandes der Säuren sehr leicht in ihre Komponenten und sind daher als solche nicht genau zu untersuchen, sondern nur ihre mehr oder minder verdünnten Lösungen. Nach den Untersuchungen über ihre Wirkungen auf Rohrzuckerlösungen und auf Diazoessigester von mir und A. WEISSBERGER<sup>1)</sup> steigt ihre Acidität und damit ihre Tendenz zur Salzbildung in der Reihenfolge  $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ , was auch durch die refraktometrischen Messungen von mir und F. DÜRIGEN<sup>2)</sup> bestätigt worden ist. Ebenso ist schon nach meinen etwas früheren Untersuchungen über die Natur der Halogenwasserstoffe<sup>3)</sup> zwar  $\text{BrH}$  in Wasser, Alkohol und Äther praktisch nur in Form der Salze  $\text{Br}(\text{H}_3\text{O})$ ,  $\text{Br}(\text{H}_2\text{OC}_2\text{H}_5)$  und  $\text{Br}[\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$  gelöst, dagegen  $\text{ClH}$  in konzentriert ätherischer Lösung partiell als chemisch

<sup>1)</sup> A. WEISSBERGER, Z. phys. Chem. 125 (1927), 251—263.

<sup>2)</sup> F. DÜRIGEN, Z. phys. Chem. 134 (1928), 413—435.

<sup>3)</sup> A. HANTZSCH, Ber. 58 (1925), 612—642.

aktiveres Ätherat  $\text{ClH} \dots \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , und wird erst bei zunehmender Verdünnung schließlich vollständig in das inaktivere Diäthyl-Oxoniumchlorid  $\text{Cl}[\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$  übergeführt.

Daß diese drei Halogenwasserstoffe in wäßrigen Lösungen schon bei schwacher Verdünnung fast gleich stark zu sein scheinen, erklärt sich dadurch, daß Wasser nicht nur ein stärkeres Basenanhydrid ist, als Alkohol und Äther, sondern vor allem dadurch, daß es im Unterschied von letzteren stark assoziiert ist und durch die Bildung von Polyhydroxoniumsalzen seine Basizität noch verstärkt, also auch hier „chemisch nivellierend“ wirkt.

Die Polyhydroxoniumsalze bzw. deren Kationen können auch mit den Salzen der Isopolysäuren bzw. deren Anionen in gewisser Hinsicht verglichen werden. Wie die Säuren mit zunehmender Zahl der angelagerten Säureanhydrid-Moleküle immer stärker werden, ihre Acidität also in der Reihenfolge  $\text{SO}_4\text{H}_2 < \text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$  und  $\text{CrO}_4\text{H}_2 < \text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2 < \text{Cr}_3\text{O}_{10}\text{H}_2$  steigt, und das schwach saure Anion der Monosilikate  $\text{SiO}_3\text{Me}_2$  um so stärker sauer wird, je mehr Moleküle  $\text{SiO}_2$  aufgenommen werden, also die Polysilikate in der Reihenfolge  $\text{SiO}_3\text{Me}_2 < \text{Si}_2\text{O}_5\text{Me}_2 < \text{Si}_3\text{O}_7\text{Me}$  immer widerstandsfähiger (z. B. gegen Säuren) werden, so wird auch das Kation der Monohydroxoniumsalze  $\text{X}(\text{H}_3\text{O})$  um so stärker positiv, je mehr Moleküle des Basenanhydrids Wasser unter Bildung von Polyhydroxoniumsalzen angelagert werden.

Der Einfluß der Temperatur auf die Beständigkeit der Hydroxoniumsalze äußert sich wie bei allen komplizierteren Molekülen, die beim Erhitzen in einfachere zerfallen: Die Hydroxoniumsalze werden in ihre Komponenten, d. i. in Säuren und Wasser gespalten. So verschieben sich sogar die in wäßrigen Lösungen vorhandenen Gleichgewichte von Hydroxoniumsalzen und Säurehydraten bei steigender Temperatur immer stärker auf die Seite der Säurehydrate, was an den wäßrigen Lösungen der Salpetersäure auch optisch nachgewiesen worden ist.

Nach den folgenden Beobachtungen ist aber auch die Existenz homogener Hydroxoniumsalze auf den festen Zustand beschränkt; oder mit anderen Worten: Die Schmelzpunkte der Hydroxoniumsalze sind ihre Zersetzungspunkte, bei denen sie entweder ähnlich dem Glaubersalz Wasser abspalten, in dem sich die wasserärmeren Oxoniumsalze lösen, oder partiell in Säurehydrate übergehen und dann im verflüssigten Zustand aus in Säurehydraten gelösten Hydroxoniumsalzen bestehen. Diese Lösungsgleichgewichte



liegen natürlich um so weitgehender auf der Seite der Hydrate, je schwächer die betreffenden Säuren sind. Hydroxoniumsalze verhalten sich also ähnlich wie Ammoniumsalze, nur daß letztere erst bei viel höherer Temperatur in Säure und Ammoniak zerfallen, weil letzteres ein viel stärkeres Basenanhydrid als Wasser ist, und daß sie nicht beim Zerfall sich verflüssigen, weil das monomolare Ammoniak als Gas entweicht, während das stark assoziierte Wasser bei diesen Temperaturen noch flüssig bleibt.

Die Monohydroxoniumsalze der einbasischen Säuren schmelzen auch, wie alle echten Salze, höher als die zugehörigen Säuren, und zwar um so höher, je stärker die Säuren sind; umgekehrt schmelzen die Säurehydrate der Monocarbonsäuren tiefer, wie die folgenden Beispiele zeigen:

Fp. $\text{ClO}_4(\text{H}_3\text{O})$	+50°	$\text{NO}_3(\text{H}_3\text{O})$	-38°	$\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{OH}_2$	-15°	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{OH}_2$	-13°
Fp. $\text{ClO}_4\text{H}$	-112°	$\text{NO}_3\text{H}$	-41°	$\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	+55°	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	+17°
Differenz	162°		3°		70°		30°

Ferner sinken die Schmelzpunkte der wasserreicheren Verbindungen der Perchlorsäure und Salpetersäure mit Zunahme der Wassermoleküle:

Fp. $\text{ClO}_4\text{H}$	$1\text{H}_2\text{O}$	+50°	$2\text{H}_2\text{O}$	-20,6°	$2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	-30°	$3\text{H}_2\text{O}$	-37° (-43°?)
Fp. $\text{NO}_3\text{H}$	$1\text{H}_2\text{O}$	-38°					$3\text{H}_2\text{O}$	-19°

Die Schmelzflüsse der wasserreicheren Hydroxoniumperchlorate sind nach obigem sehr konzentrierte Lösungen der wasserärmeren Salze bzw. des einfachsten Perchlorats  $\text{ClO}_4(\text{H}_3\text{O})$ ; sie sind aber nicht einmal untergeordnet, wie bisweilen angenommen wird, in Chlorheptoxyd und Wasser gespalten. Diese Lösungen bleiben aber, wenn durch Steigerung der Temperatur immer mehr Wasser abgespalten wird, auf der Stufe des „Dihydrats“, d. i. des Salzes  $[\text{ClO}_4][\text{H}_3\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}]$  stehen, das erst bei der sehr hohen Temperatur von 203° bei 760 mm dissoziiert. Denn die alsdann destillierende Perchlorsäure entspricht bekanntlich nahezu, und bei vermindertem Druck nach der kürzlich erschienen Arbeit von S. F. SMITH und E. O. GÖHLER<sup>1)</sup> genau dieser Zusammensetzung. Doch ist das zweite Wassermolekül nicht nach der daselbst angegebenen Formel  $(\text{OH}_3) \cdot \text{ClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  an das Perchlorat-Ion, sondern an das Hydroxonium-Ion gebunden, da vom gesättigten Anion  $[\text{ClO}_4]'$  keine Additionsprodukte bekannt sind, aber das Kation  $[\text{H}_3\text{O}]'$  sich leicht hydratisiert. Unzersetzt schmilzt nur das Monohydroxoniumsalz  $[\text{ClO}_4]\text{H}_3\text{O}$ ; denn

<sup>1)</sup> S. F. SMITH u. E. O. GÖHLER, Chem. Zbl. 1931 I, 2182.

da das Salz  $[\text{ClO}_4][\text{H}_3\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}]$  erst bei sehr hoher Temperatur zerfällt, kann das Monohydroxoniumsalz nicht schon bei  $+50^\circ$  partiell in freie Säure und Wasser gespalten sein.

Im Gegensatz hierzu sind die Verbindungen der viel schwächeren Salpetersäure mit Wasser schon bei ihren Schmelzpunkten nur Lösungen von wenig Hydroxoniumnitrat in Wasser, da die Verbindung  $\text{NO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$  vom Schmelzp.  $-38^\circ$  nur im festen Zustand wahrscheinlich Hydroxoniumnitrat  $[\text{NO}_3]\text{H}_3\text{O}$  ist, aber, wie schon oben erwähnt, geschmolzen schon bei wenig höherer Temperatur nur noch zu etwa einem Drittel aus diesem Salz, also rund zu zwei Drittel aus Hydraten der Säure besteht.

Die noch schwächeren Carbonsäuren bedürfen daher einer noch größeren Zahl von Wassermolekülen, um wenigstens partiell in Polyhydroxoniumsalze überzugehen, deren Konzentration sich aus der Leitfähigkeit ihrer verdünnten Lösungen annähernd ergibt.

Endlich sei nur nochmals hervorgehoben, daß die auch jetzt noch weitverbreitete Annahme, wonach konstant schmelzende Verbindungen von Säuren mit Wasser Verbindungen mit mehreren Hydroxylgruppen, also sog. „Orthosäuren“ wie  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_3$  und  $\text{N}(\text{OH})_5$  sein sollten, deren Salze nicht einmal existieren, unhaltbar ist. Denn „Orthoessigsäure“ sollte optisch mindestens so durchlässig sein, wie Orthoessigester  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ . Ebenso kann das bei  $121^\circ$  konstant siedende sog. „Dihydrat“ der Salpetersäure nicht Orthosalpetersäure  $\text{N}(\text{OH})_5$  sein oder diese auch nur untergeordnet enthalten, weil die Flüssigkeit von der Zusammensetzung  $\text{NO}_3\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$  schon bei gewöhnlicher Temperatur zufolge der optischen Analyse zu weniger als einem Drittel aus Hydroxoniumnitrat und zu reichlich zwei Drittel aus Salpetersäurehydrat besteht; bei  $121^\circ$  ist sie also ein konstant siedendes „azeotropes“ Gemisch.

Auch einige bisher noch nicht erklärte Tatsachen sind auf die Bildung von Polyhydroxoniumsalzen und darauf zurückzuführen, daß deren Stabilität mit steigender Zahl der angelagerten Wassermoleküle steigt; so die Beobachtung von A. WEISSBERGER und mir<sup>1)</sup>, daß die chemische Aktivität wäßriger Lösungen von starken Säuren gegenüber der Inversion des Rohrzuckers und der Spaltung des Diazoessigesters mit steigender Verdünnung bis zu einem Grenzwert, d. i. dem der Bildung der wasserreichsten und deshalb stabilsten Polyhydroxoniumsalze steigt — wodurch also bis zu diesem Punkte diese Säurelösungen

<sup>1)</sup> A. WEISSBERGER u. A. HANTZSCH, Z. phys. Chem. 125 (1925), 251—263.



chemisch immer unwirksamer werden. Ebenso wird unsere weitere Beobachtung, daß dieser Grenzwert der Äquivalent-Aktivität vor dem durch Leitfähigkeit ermittelten Grenzwert der vollständigen Dissoziation erreicht wird, dadurch erklärt, daß diese chemisch konstant gewordenen Lösungen von Polyhydroxoniumsalzen doch noch nicht völlig dissoziiert sind, sondern erst durch noch größere Verdünnung total dissoziiert werden.

Endlich werden auch gewisse schwache Säuren, die im homogenen Zustand nicht existieren, wie salpetrige Säure, schweflige Säure und Kohlensäure, nicht im Sinne der alten Auffassung primär als solche gelöst und dann in ihre Ionen gespalten, sondern wohl unter vorheriger Bildung von Solvaten als Polyhydroxoniumsalze stabilisiert, die dann erst sekundär als solche dissoziieren.

Nunmehr ist noch die chemische Ursache der Existenz von Polyhydroxoniumsalzen und ihrer Stabilität sogar im festen Zustand (z. B. der Perchlorate  $\text{ClO}_4[\text{H}(\text{OH}_2)_n]$  und Sulfonate  $\text{R} \cdot \text{SO}_3[\text{H}(\text{OH}_2)_n]$ ) gegenüber der Nichtexistenz der analogen „Polyammoniumsalze“  $\text{ClO}_4[\text{H}_4\text{N}(\text{H}_3\text{N})_n]$   $\text{R} \cdot \text{SO}_3[\text{H}_4\text{N} \dots (\text{H}_3\text{N})_n]$  zu erklären.

Diese Eigentümlichkeit ist ein Erbteil der allen Hydroxoniumsalzen gemeinsamen Muttersubstanz, des Wassers, d. i. seiner starken Assoziation im flüssigen Zustand, wonach es als solches und auch in seinen Verbindungen „Wasserketten“ nach MADELUNG oder „Wasserschwänze“ nach EPHRAIM bildet. Dies wird verständlich durch die aus den folgenden, bereits bekannten Tatsachen abzuleitende

#### Konfiguration der Hydroxoniumsalze

Hierbei hat man auszugehen erstens von der durch E. WEDEKIND nachgewiesenen tetraedrischen Konfiguration der Ammoniumionen, zweitens von der durch M. VOLMER nachgewiesenen großen Ähnlichkeit der Kristallgitter von  $[\text{ClO}_4][\text{H}_3\text{O}]$  und  $[\text{ClO}_4][\text{H}_4\text{N}]$ ; drittens davon, daß das Molekül des Wassers dreieckig ist, und endlich von der fast sicheren Annahme, daß das Anion  $[\text{ClO}_4]'$  gleich dem Kation  $[\text{NH}_4]'$  regulär-tetraedrisch ist.<sup>1)</sup>

Da nun im Hydroxoniumperchlorat das Sauerstoffatom des Hydroxoniums exzentrisch, aber symmetrisch zu den drei Wasserstoffatomen steht, also wie im Ammoniak das Stickstoffatom, so befinden

<sup>1)</sup> Hierfür spricht auch die von WILKE-DÖRFURT, Ber. 60 (1926), 115 und besonders von W. LANGE, Ber. 60 (1926), 962, festgestellte große kristallographische und chemische Ähnlichkeit vieler Salze der einwertigen Anionen  $\text{ClO}_4'$ ,  $\text{MnO}_4'$  und  $\text{BF}'$ .

sich die drei Wasserstoffatome des Kations  $[\text{H}_3\text{O}]^+$  in gleicher Stellung, wie drei Wasserstoffatome des Ammoniums; sein Sauerstoffatom steht an der Spitze eines gleichschenkligen Dreiecks, und seine drei Wasserstoffatome in den Ecken der ein gleichseitiges Dreieck bildenden Basis dieses Tetraeders (vgl. Fig. 1). Das Kation  $\text{OH}_3$  und das Molekül  $\text{NH}_3$  haben beide die Tendenz, in gesättigte Moleküle von größerer Symmetrie überzugehen: Das Ammoniak durch Addition von Säure



Fig. 1

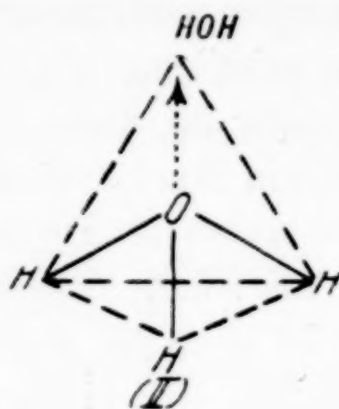
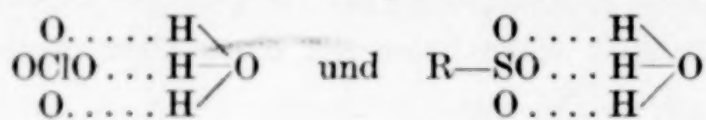


Fig. 2

in die Salze mit dem regulär-tetraedrischen Ammoniumkation. Das Hydroxonium dagegen kann, weil es bereits ein Kation ist, und seine Salze  $\text{X} \cdot \text{H}_3\text{O}$  sehr zersetzlich sind, nicht nochmals Säure addieren, sondern Moleküle von größerer Symmetrie nur durch Addition von Wasser erzeugen, um ein dem Ammonium ähnliches, stabileres Kation zu bilden. So wird es an sein ungesättigtes Sauerstoffatom zunächst 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  mittels eines Wasserstoffatoms anlagern, wodurch das Sauerstoffatom zum Zentralatom eines neuen tetraedrisch konfigurierten Moleküls von größerer Symmetrie und damit von größerer Stabilität wird, wie Fig. 2 veranschaulicht. Allein da das Wassermolekül dreieckig ist, kann das „Dihydroxonium“-Kation nicht wie das Ammonium völlig symmetrisch und auch nicht völlig gesättigt sein; es vermag also gleich dem Wasser noch weitere Wassermoleküle anzulagern, ohne jedoch die Symmetrie und damit die Stabilität der Ammoniumkationen zu erreichen. Hierdurch ist also die Bildung von Polyhydroxoniumsalzen und deren verhältnismäßig große Stabilität erklärt.

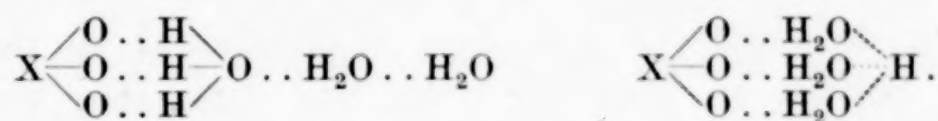
Eindeutig ist hiernach die Konfiguration aller Monohydroxoniumsalze; die Komplexformeln des Perchlorats  $[\text{ClO}_4][\text{H}_3\text{O}]$  und der Sulfonsäuren  $[\text{R}-\text{SO}_3][\text{H}_3\text{O}]$  einschließlich der Schwefelsäure sind danach zu erweitern zu den Konfigurationsformeln





wonach die drei kationischen Wasserstoffatome in der Bindesphäre dreier anionischer Wasserstoffatome, und bei den kristallisierten Salzen beiderseits in den Ecken zweier einander parallelen Tetraederflächen liegen.

Mehrdeutig sind aber die Formeln der Polyhydroxoniumsalze, da die addierten Wassermoleküle sich nicht nur an das Sauerstoffatom des Hydroxoniums, sondern auch, entsprechend den Ausführungen von EPHRAIM, vermittelt ihrer Sauerstoffatome an das saure Wasserstoffatom anlagern und so komplexe Kationen mit zentralen Wasserstoffatomen erzeugen könnten, welche zwei Möglichkeiten durch die beiden folgenden Formeln für ein Trihydroxoniumsalz veranschaulicht seien:



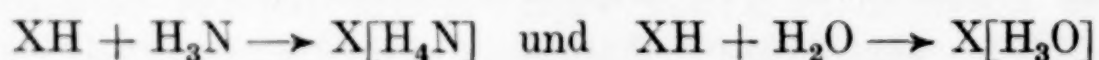
Hierdurch wird auch verständlich, daß nur von Säuren mit mindestens drei anionischen Sauerstoffatomen feste Monohydroxoniumsalze existieren, da die schwächeren Säuren mit nur zwei solchen Sauerstoffatomen bloß in wäßrigen Lösungen Polyhydroxoniumsalze bilden können.

Auch die Verschiedenheit der alkoholischen und ätherischen Lösungen der Säuren von den wäßrigen wird durch die Existenz von Polyhydroxoniumsalzen erklärt. Hierbei werde mit den Lösungen in Äther begonnen und dies am Verhalten der Salpetersäure entwickelt. Während nur die stärksten Säuren in Äther als Diäthylhydroxoniumsalze  $\text{X}[\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$  gelöst sind, die Salpetersäure dagegen selbst durch einen noch so großen Überschuß von Äther stets als das esterähnlich absorbierende Ätherat  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{OH} \dots \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  gelöst bleibt und niemals in Diäthylhydroxoniumnitrat  $[\text{NO}_3][\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$  übergeht, wird sie schon durch wenig Wasser in das optisch mit ihren Alkalisalzen identische Hydroxoniumnitrat verwandelt, richtiger aber dadurch, daß das im flüssigen Zustand nicht existenzfähige Monohydroxoniumnitrat  $[\text{NO}_3][\text{H}_3\text{O}]$  in Polyhydroxoniumnitrate  $[\text{NO}_3][\text{H}_3\text{O} \dots n\text{H}_2\text{O}]$  übergeht. Der monomolare Äther kann aber deshalb nicht analog wirken, weil ihm die zur Assoziation notwendige Hydroxylgruppe bzw. der Hydroxylwasserstoff, also die Fähigkeit fehlt, den Polyhydroxoniumkationen analoge Kationen zu bilden. Was für die Salpetersäure optisch scharf nachgewiesen ist, gilt natürlich auch für alle schwächeren Säuren, da sie um so mehr Wasser zur Überführung in Polyhydroxoniumsalze bedürfen, je geringer ihre Tendenz zur

Salzbildung ist. Die Alkohole nehmen auch hier eine Mittelstellung zwischen Wasser und Äther ein; der dem Wasser nächststehende Methylalkohol bildet noch am leichtesten mit schwächeren Säuren Hydroxoniumsalze, während seine Homologen mit steigenden Molekulargewichten immer indifferenter werden, also immer ähnlicher wirken, wie Äther.

Endlich sind noch zwei bekannte Eigenschaften der Säuren etwas anders als üblich zu erklären.

Erstens ist das „Rauchen“ der starken Säuren an feuchter Luft nicht, wie bisweilen angenommen, gleich dem der Pyroschwefelsäure auf ihren Zerfall in Wasser und Säureanhydrid und die Wiedervereinigung des letzteren mit dem Wasserdampf zu den weniger flüchtigen Säuren zu erklären; denn nur diese sehr unbeständige „Polysäure“ verhält sich deshalb so, weil sie im flüssigen Zustand z. T. in Schwefelsäure und das leicht flüchtige Schwefeltrioxyd zerfällt. Dies kann aber für die beständigeren starken Säuren nicht gelten, da Perchlorsäure unter vermindertem Druck unzersetzt siedet, ohne in Wasser und Chlorheptoxyd zu zerfallen, und da das Anhydrid der Salpetersäure bei ihrem Siedepunkt bekanntlich nicht mehr existenzfähig ist. Das Rauchen dieser starken Säuren an feuchter Luft beruht vielmehr ebenso wie das Rauchen in ammoniakhaltiger Atmosphäre auf Salzbildung. Die beiden Reaktionen



unterscheiden sich nur sekundär: bei ersterer entsteht ein wirklicher „Rauch“ von festen Ammoniumsalzen, aber nur beim Rauchen der stärksten Säure an feuchter Luft primär auch ein Rauch des Hydroxoniumperchlorats  $[\text{ClO}_4][\text{H}_3\text{O}]$  vom Schmelzp.  $50^\circ$ ; dagegen erzeugen alle anderen, schwächeren Säuren, die keine festen Monohydroxoniumsalze bilden können, erst durch mehr als 1 Mol Wasser nur „Nebel“ von Lösungen ihrer Polyhydroxoniumsalze. Aber bereits die bisher für die stärkste Monocarbonsäure gehaltene Trichloressigsäure raucht nicht mehr merklich an feuchter Luft, weil sie erst mit so viel Wassermolekülen Lösungen von Polyhydroxoniumsalzen bildet, daß diese nicht mehr flüchtig sind, also der Wasserdampf der Luft die Säure nur zerfließen läßt. Und da mit der Trichloressigsäure die Reihe der schwächeren Säuren beginnt, die dem Verdünnungsgesetz von WILHELM OSTWALD folgen, so darf man sagen: nur diejenigen flüchtigen Säuren, die diesem Gesetz nicht folgen, rauchen an feuchter Luft. Dieser Unterschied zwischen starken und schwachen Säuren



ist also nach obigem auch chemisch zu erklären: er beruht auf der verschieden großen Tendenz zur Salzbildung. Nur eine einzige Carbonsäure macht hiervon eine Ausnahme: die Trifluoressigsäure; denn wie Dr. E. STRASSER fand, raucht sogar ihr bei 105,4° siedendes Dihydrat  $\text{CF}_3 \cdot \text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  stark an feuchter Luft. Da dies die Hydrate der Trichloressigsäure und auch die freie Säure nicht tun, und die Hydrate der Oxalsäure sogar leicht verwittern, ist die Trifluoressigsäure die stärkste aller Carbonsäuren — was durch keine Meßmethode exakt nachgewiesen werden könnte.

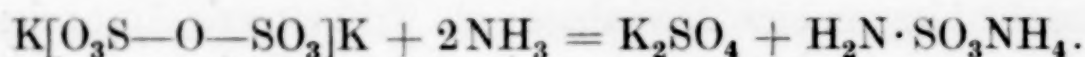
Übrigens verhält sich auch die Fluorsulfonsäure gegenüber Wasser anscheinend anomal insofern, als sie nach WILLY LANGE<sup>1)</sup> von Wasser nur schwer angegriffen wird, weshalb nach ihm der Fluorwasserstoff „neutralteil-artig“ gemäß der Formel  $\text{O}_3\text{S} \cdot \text{F} \cdot \text{H}$  gebunden sei; wohl deshalb, weil die Chlorsulfonsäure  $\text{Cl} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  durch Wasser momentan zersetzt wird. Dennoch darf man der ersteren wohl richtiger die analoge Formel  $\text{F} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  erteilen, weil bekanntlich alle Verbindungen des Schwefels mit Chlor durch Wasser sofort zersetzt werden, nicht aber die mit Fluor, da bekanntlich  $\text{SF}_6$  äußerst beständig ist, und  $\text{S}_2\text{F}_2$  wohl nur deshalb durch Wasser zersetzt wird, weil es eine ungesättigte Schwefelverbindung ist.

Ähnlich glaubt P. BAUMGARTEN<sup>2)</sup> auf Grund seiner Elektronenformeln der Pyroschwefelsäure und ihrer Salze „der freien Säure die Formel  $(\text{HO})_2\text{SO}—\text{O} \rightarrow \text{SO}_3$  zuschreiben zu müssen“ an Stelle der bisher allgemein für richtig angenommenen Anhydroformel  $\text{HOSO}_2—\text{O}—\text{SO}_2\text{OH}$  und der analogen Formel ihrer Alkalisalze  $\text{Me}[\text{O}_3\text{S}—\text{O}—\text{SO}_3]\text{Me}$  — was natürlich verallgemeinert auch für alle Isopolysäuren und deren Salze zu gelten hätte. Allein abgesehen davon, daß die Bildung der Pyrosulfate aus den sauren Sulfaten  $2\text{MeHSO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{S}_2\text{O}_7\text{Me}_2$  nach seiner Auffassung ein kaum verständlicher und einfach gar nicht zu formulierender Vorgang wäre, sollten sich diese Verbindungen, wenn deren eine Komponente Schwefeltrioxyd wäre, in wäßriger Lösung momentan zersetzen. Allein das Salz  $\text{S}_2\text{O}_7\text{K}_2$  geht erst langsam und indirekt unter Aufnahme von 1 Mol Wasser in 2 Mol  $\text{SO}_4\text{HK}$  über, da es sich nach BERTHELOT in Wasser unter starker Wärmeabsorption, also als solches löst, und diese Lösung sich erst dann durch Übergang in saures Kaliumsulfat spontan erwärmt. Danach wird auch beim Eintragen von Kaliumpyrosulfat in gekühltes Ammoniakwasser dieses Salz durch Ammoniak

<sup>1)</sup> W. LANGE, Ber. **62** (1929), 1084.

<sup>2)</sup> P. BAUMGARTEN, Ber. **64** (1931), 1504.

ganz analog wie durch Wasser gespalten, also in Kaliumsulfat und aminosulfonsaures Salz; nach der Gleichung

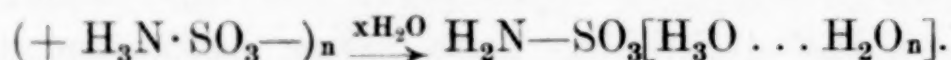


Dieser Vorgang ist also auch viel einfacher als mit Hilfe der nach obigem nicht haltbaren Pyrosulfatformel  $\text{K}_2[\text{O}_4\text{S}(\text{SO}_3)]$  wiederzugeben.

Unvereinbar ist es auch mit den allgemein für richtig gehaltenen Hydroxylformeln der Sauerstoffsäuren und speziell der Schwefelsäure, daß in letzterer ein Zwitterion  $\text{H}_2\text{O}^+-\text{SO}_2\text{O}^-$  (l. c. S. 1506) angenommen werden könnte.<sup>1)</sup> Richtig ist aber im wesentlichen die Vermutung des Autors (l. c. S. 1505—1506), daß die freie Aminosulfonsäure ein Betain ist; nur ist dessen Formel  $\text{NH}_3^+\cdot\text{SO}_2\text{O}^-$  umzuändern in die Formel  $\text{NH}_3^+\cdot\text{SO}_3^-$  und dahin zu erweitern, daß die kristallisierte „Säure“ ein Salz und daher wie alle Salze stark assoziiert ist, was durch die Formel  $\left[\left(\text{H}_3\text{N}-\text{SO}_3\right)\right]_x$  ausgedrückt werden kann. In wäßriger Lösung ist die Aminosulfonsäure dagegen zufolge ihrer sehr guten Leitfähigkeit eine sehr starke einbasische Säure. Diese Tatsache erscheint zwar in einfachster Formulierung (unter Ausschluß des Wassers) als eine sehr merkwürdige Isomerisation eines neutralen inneren Ammoniumsalzes zu einer starken Säure



Allein das Wasser wirkt auch hier chemisch als ein Basenanhydrid; es verwandelt das innere Salz nicht in die freie Aminosäure, sondern, da diese eine sehr starke Säure ist, in ihr Hydroxoniumsalz, oder genauer, in ein Polyhydroxoniumsalz:



Die Richtigkeit dieser Auffassung ist von mir schon vor Jahren experi-

<sup>1)</sup> Die Äußerung von P. BAUMGARTEN, l. c. S. 1504, Anm., es sei „bei den freien Säuren die Komplexformel mit ionogen gebundenem Wasserstoff im Sinne von A. HANTZSCH, Ber. 60 (1927), 1933, auszuschließen und durch die Hydroxylformel mit homöopolar gebundenen Wasserstoff zu ersetzen“, ist dahin zu berichtigen, daß ich in derselben, oben von ihm zitierten Arbeit „über die Konstitution der homogenen Säuren“ ausführlich begründet habe, daß sie nicht, wie ALFRED WERNER früher annehmen durfte, komplexe Verbindungen mit ionogen gebundenem Wasserstoff von der Formel  $[\text{ROX}]\text{H}$  sind, sondern assoziierte Hydroxylverbindungen mit homöopolar gebundenem Wasserstoff von der Formel  $[\text{XO}_n-1\text{OH}]_x$ . P. BAUMGARTEN hat also, was ebenso bedauerlich als nicht erklärlich ist, vom wesentlichen Inhalt dieser Arbeit keine Kenntnis genommen.



mentell erwiesen (allerdings bisher nicht veröffentlicht) worden und zwar dadurch, daß die feste sog. Aminosulfonsäure gegen Diazoessigester und Indikatoren wie Dimethylgelb in indifferenten Lösungsmitteln völlig indifferent ist, aber nach Zusatz von Wasser den Diazoester unter stürmischer Entwicklung von Stickstoff zersetzt und das Dimethylgelb rötet.

Zum Schluß noch eine Bemerkung über die primitivste Eigenschaft aller Säuren. Ihr saurer Geschmack rührt nicht von ihrem H-Ion her; wie das Magnesiumion bitter und das Berylliumion süß schmeckt, so schmeckt das Hydroxoniumion sauer.

Meinem Privatassistenten Dr. EMMERICH STRASSER danke ich für seine Mitwirkung bei Abfassung dieser Arbeit bestens; ebenso auch der Vereinigung der Förderer und Freunde der Universität Leipzig für die mir gewährte finanzielle Unterstützung.

**Leipzig,** *Chemisches Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Februar 1932.

## Zur Kenntnis des Systems Calcium-Schwefel-Sauerstoff

Von J. ZAWADZKI

Seit 11 Jahren habe ich mit mehreren Mitarbeitern über die Zersetzung des Calciumsulfats und die damit zusammenhängenden Reaktionen gearbeitet.<sup>1)</sup>

Ich habe mir zuerst die Aufgabe gestellt, den Verlauf der Reaktionen zu studieren, deren Kenntnis bei der Bearbeitung von Methoden der Gipsausnützung zur Herstellung der Schwefelsäure notwendig ist — bin aber bald zum genauen Studium der komplizierten Gleichgewichte, die sich bei diesen Reaktionen ergeben, übergegangen und habe schon im Jahre 1925 zum ersten Male die Werte der Zersetzungstension des entwässerten Gipses sowohl wie des Systems  $3\text{CaSO}_4 + \text{CaS}^2)$ , dessen Zersetzungsprodukte  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_2$  und Schwefel sind, publiziert.

Inzwischen erschienen die Arbeiten von MARCHAL<sup>3)</sup> über die Zersetzungstension des  $\text{CaSO}_4$  und von SCHENCK und JORDAN<sup>4)</sup> über das System  $3\text{CaSO}_4 + \text{CaS}$ .

### Zersetzung von $\text{CaSO}_4$

Genaue Gleichgewichtsmessungen wurden nach der statischen Methode unter Ablesung mit Hilfe eines Kathetometers ausgeführt. — Die angewandte Apparatur wurde in der mit KOWALCZEWSKI und ŻEROMSKI veröffentlichten Arbeit beschrieben.<sup>5)</sup> Es wurde gezeigt, daß die in unserem Laboratorium im Jahre 1924/25 gemessenen und auch diejenigen bald nachher durch MARCHAL angegebenen Zersetzungsdrucke des entwässerten Gipses eigentlich keine Gleichgewichtsdrucke sind.

<sup>1)</sup> J. ZAWADZKI, J. KONARZEWSKI, W. J. LICHTENSTEIN, S. SZYMANKIEWICZ u. J. WACHSZTEJNSKI, *Roczniki Chemji* 5 (1925), 488; 6 (1926), 120; 6 (1926), 236; J. ZAWADZKI, K. KOSSAK u. H. NARBUTT, *Przemysl Chemiczny* (1921), 225.

<sup>2)</sup> J. ZAWADZKI, l. c. 5 (1925), 502.

<sup>3)</sup> G. MARCHAL, *Journ. chim. physique* 23 (1926), 38.

<sup>4)</sup> R. SCHENCK u. K. JORDAN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 178 (1929), 389.

<sup>5)</sup> J. ZAWADZKI, J. KOWALCZEWSKI u. S. ŻEROMSKI, *Roczniki Chemji* 8 (1928), 359.



Bei andauerndem Erhitzen einer Gipsladung bei bestimmter konstanter Temperatur fällt der anfangs beobachtete Zersetzungsdruck erheblich und erreicht schließlich einen konstanten Wert, der ziemlich genau dem Werte entspricht, der beim Erhitzen einer Anhydritprobe aus dem Tunnel Simplon-Wallis erhalten wurde.

Dieselben Gleichgewichtsdrucke wurden auch bei Einwirkung von  $\text{SO}_3$  auf ein Gemisch von  $\text{CaO}$  mit  $\text{CaSO}_4$  gefunden.

Folgende Tabelle zeigt den Verlauf eines der ausgeführten Versuche (das System wurde auf  $840^\circ\text{C}$  erhitzt, und von dem Moment an Erhitzungsdauer, Temperatur und Druck bestimmt):

Tabelle 1

Zersetzungsdruckabnahme des entwässerten Gipses bei der Umwandlung in Anhydrit

Temperatur in $^\circ\text{C}$	Erhitzungsdauer (Minuten)	Gasdruck in mm	Temperatur in $^\circ\text{C}$	Erhitzungsdauer (Minuten)	Gasdruck in mm
840	0	—	1210	470	40,9
1040	40	4,6	1210	645	28,6
1170	100	30,3	1210	945	23,4
1185	110	39,8	1210	1320	17,4
1200	120	47,8	1210	1615	15,5
1210	155	62,3	1210	1780	15,5
1210	190	68,0	1205	1800	14,6
1210	197	66,9	1205	1810	14,3
1210	360	52,6			

Im Einklang damit erhält man bei einem Versuch, aus den gemessenen Gipszersetzungsdrucken, welche mit den Daten von MARCHAL ziemlich gut übereinstimmen, die Reaktionswärme nach der NERNST-schen Näherungsformel zu berechnen, keine konstanten, sondern mit der Temperatur stark steigende Werte.

Tabelle 2

Temperatur in $^\circ\text{C}$	Zersetzungsdruck		Q kcal
	in mm	in Atm.	
1005	7,8	0,0103	— 94,9
1060	16,3	0,0214	— 96,4
1098	23,2	0,0305	— 97,9
1145	34,4	0,0453	— 99,8
1170	44,8	0,0590	— 100,6
1199	56,7	0,0746	— 101,7
1210	73,0	0,0961	— 101,4
1225	92,9	0,1222	— 103,9
1235	103,6	0,1363	— 106,5

Wurden dagegen die gefundenen Zersetzungstensionen des Anhydrits oder eines Gipses, der durch längeres Erhitzen in Anhydrit umgewandelt wurde, schließlich eines durch Einwirkung von  $\text{SO}_3$  auf ein Gemisch von  $\text{CaO}$  und  $\text{CaSO}_4$  (mit Überschuß von  $\text{CaSO}_4$ ) er-

haltenen Produkts bestimmt, und diese gut übereinstimmenden Werte in die NERNST'sche Formel eingesetzt, so ergaben sich gut übereinstimmende Werte sowohl bei den alten Messungen<sup>1)</sup>, die nur bis 1200° ausgeführt wurden, wie auch in den neuen Versuchen (Tabelle 3 und 4):

Tabelle 3  
Zersetzungstension von  $\text{CaSO}_4$

Temperatur in °C	Druck bei Zersetzung in mm			Bei Einwirkung von $\text{SO}_3$ auf $\text{CaO}$
1180	2,4			
1200			3,0	
1210	3,7			
1218		4,6		
1228		5,7		5,6
1238				7,2
1240	7,2		7,5	
1248		7,7		
1255	8,5			
1260	9,7			
1263		11,1		
1280	13,4		13,5	
1290		15,4		16,7
1295			16,3	
1303	19,5			
1312		20,5	19,9	21,4
1320	23,7		24,5	
1335		28,8		
1340	31,2			
1352		35,0	34,6	35,7
1360			40,5	
1363		40,9		
1370	47,5		44,6	
1373		49,4		47,1

Aus Daten der ersten Versuchsreihe wurde die Reaktionswärme nach der NERNST'schen Formel berechnet.

Tabelle 4

Temperatur absolut	Zersetzungsdruck		Reaktionswärme nach der NERNST'schen Formel
	in mm	in Atm.	
1453	2,4	0,0032	— 113,7
1483	3,7	0,0049	— 114,6
1513	7,2	0,0095	— 114,1
1528	8,5	0,0112	— 114,6
1533	9,7	0,0128	— 114,3
1553	13,4	0,0176	— 114,4
1576	19,5	0,0257	— 114,5
1593	23,7	0,0312	— 114,9
1613	31,2	0,0411	— 115,1
1636	40,9	0,0538	— 115,5
1643	47,5	0,0625	— 115,3

<sup>1)</sup> J. ZAWADZKI, J. KOWALCZEWSKI u. S. ŻEROMSKI, Roczniki Chemji 8 (1928), 362.



Die Reaktionswärme, aus thermochemischen Daten berechnet, ist gleich  $-115,76$  (vgl. weiter unten).

Bei diesen Rechnungen wurde eine vollständige Dissoziation von  $\text{SO}_3$  angenommen und zur  $Q$ -Berechnung folgende Formel angewandt:

$$Q = 4,571 T (1,5 \cdot 1,75 \lg T + 3,3 + 1,4) - \lg p_{\text{SO}_2} + \frac{1}{2} \lg p_{\text{O}_2},$$

wo  $3,3$  die chemische Konstante des  $\text{SO}_2$ ,  $1,4$  die Hälfte der chemischen Konstanten des  $\text{O}_2$  ( $= 2,8$ ) ist.

Es sei bemerkt, was besonders bei den Gleichgewichtsmessungen von der  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_3$ -Seite zu beachten ist, daß eine bestimmte konstante Gleichgewichtstension des Systems  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  nur dann gefunden werden kann, wenn  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  in der Gasphase sich genau in dem Verhältnis  $2:1$  (also wie in  $\text{SO}_3$ ) befinden. Nur dann ist das System univariant. Ist dagegen eins dieser Gase im Überschuß vorhanden, so hat man mit drei Komponenten und drei Phasen zu rechnen; das System wird bivariant.

Bei Einhaltung des Verhältnisses  $\text{SO}_2$  zu  $\text{O}_2$  in der Gasphase gleich  $2:1$  können aber auch verschiedene Zersetzungsdrucke gefunden werden, falls  $\text{CaSO}_4$  in verschiedenen Modifikationen auftreten kann, oder auch, wenn die Dissoziation stufenweise erfolgt, d. h., wenn sich bei der Zersetzung basische Sulfate bilden. — Ich lasse hier den Fall der festen Lösungen außer acht, da dieselben nach unseren Versuchen nicht vorkommen.

Nun beweisen unsere Versuche, daß das  $\text{CaSO}_4$  wenigstens in zwei Modifikationen auftritt; auf die erste — den entwässerten Gips — sind die hohen Zersetzungsdrucke zurückzuführen, die sowohl wir, wie MARCHAL gemessen haben; die andere Modifikation ist Anhydrit mit viel kleineren Zersetzungsdrucken; die erste Modifikation geht bei hohen Temperaturen (bei  $1200^\circ$  schon ziemlich schnell) in die zweite über; der Umwandlungspunkt liegt voraussichtlich bei niedrigen Temperaturen — es konnte wenigstens die Rückumwandlung bei Temperaturen, wo Zersetzungsdrucke noch meßbar sind, nicht beobachtet werden.

Ein Vergleich der alten, nur bis etwa  $1205^\circ$  ausgeführten Messungen mit den Werten der Tabelle 3 gibt den Anschein, als ob noch eine dritte Modifikation vorhanden wäre, da nämlich der Anhydrit in zwei Modifikationen auftritt, deren eine bis etwa  $1200^\circ$ , die andere — über  $1200^\circ$  — stabil ist. Die in der früheren Arbeit bis  $1200^{(1)}$  ge-

<sup>1)</sup> J. ZAWADZKI, J. KOWALCZEWSKI u. S. ŻERAMSKI, Roczniki Chemji 8 (1928), 362.

fundenen Werte dürften der bis etwa 1200° stabilen, die oben in der Tabelle 4 angegebenen — der über 1200° stabilen Modifikation entsprechen. Diese Annahme entspricht einer Beobachtung von GRAHMANN<sup>1)</sup>, der eine Umwandlung von Anhydrit  $\beta$  bei 1193° in Anhydrit  $\alpha$  beobachtet hat.

Einige Beobachtungen konnten auch als Anzeichen dafür angesehen werden, daß die Zersetzung des Anhydrits über basische Sulfate verläuft, die niedrigere Zersetzungsdrucke, als der Anhydrit selbst, zeigen.

Es ist aber zu beachten, daß, wenn ein System rasch zersetzt wird, oder in einem noch höheren Grade bei Einwirkung von Gas auf feste Substanzen ( $\text{SO}_3$  auf  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_2$  auf  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$  auf  $\text{CaO}$ ), sehr interessante „falsche“ Gleichgewichte auftreten.<sup>2)</sup>

Gemäß diesen Beobachtungen ist das Auftreten von Dissoziation bei Erhöhung der Temperatur eines angeblich sich im Gleichgewicht befindenden Systems und der Assoziation bei Erniedrigung der Temperatur desselben Systems noch kein entscheidender Beweis eines endgültigen Gleichgewichtszustands.

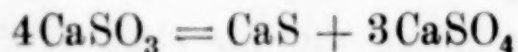
Über derartige Erscheinungen soll in einer besonderen Arbeit ausführlich berichtet werden.

Es sind Versuche im Gange, die den Einfluß der Nebenerscheinungen zu beseitigen und die Frage des Vorkommens von verschiedenen Modifikationen des Anhydrits, sowie von basischen Sulfaten mit bestimmter Zersetzungstension entscheiden sollen.

#### **Zersetzung von $\text{CaSO}_3$ und Einwirkung von $\text{SO}_2$ und Schwefel auf $\text{CaO}$**

Wird  $\text{CaSO}_4$  der Sauerstoff entzogen, so kann seine Zersetzung unter Bildung von  $\text{CaO}$  und  $\text{SO}_2$  bei viel niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden, als beim Erhitzen des Sulfats.

Bei der Reduktion von  $\text{CaSO}_4$  entsteht aber nicht (oder nur zu sehr geringem Teil)  $\text{CaSO}_3$ , sondern nur  $\text{CaS}$  und  $\text{CaO}$ .  $\text{CaSO}_3$  wird nämlich nach der Gleichung



ungewandelt.

Bei höheren Temperaturen erfolgt eine Zersetzung unter Bildung von  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{S}_2$ .

Diese Reaktionen wurden zuerst qualitativ studiert.

<sup>1)</sup> W. GRAHMANN, Z. anorg. Chem. **81** (1913), 257.

<sup>2)</sup> Vgl. J. ZAWADZKI u. Z. SYRYCZYŃSKI, Roczniki Chemji **10** (1930), 719ff.

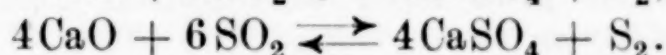


Beim Erhitzen von  $\text{CaSO}_3$  bis  $500^\circ$  wurde keine Umwandlung beobachtet, dagegen wurden nach mehrstündigem Erhitzen bei  $600^\circ$  und höher nur Spuren von  $\text{CaSO}_3$  gefunden; bei Temperaturen bis etwa  $800^\circ$  war das feste Reaktionsprodukt aus  $\text{CaS}$  und  $\text{CaSO}_4$  im Verhältnis von 1:3 zusammengesetzt; bei höheren Temperaturen wurde immer mehr  $\text{CaO}$  beobachtet. Außerdem war das Verhältnis  $\text{CaS}:\text{CaSO}_4$  nur bis etwa  $900^\circ$  gleich 1:3 — bei höheren Temperaturen verschiebt es sich zugunsten von  $\text{CaSO}_4$ .

Diese Erscheinung findet in der Bildung von Schwefel neben  $\text{SO}_2$  als Zersetzungsprodukt von  $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$  ihre Erklärung.

Es wurde weiter festgestellt, daß beim Durchleiten von  $\text{SO}_2$  über  $\text{CaO}$  bis annähernd  $500^\circ$  —  $\text{CaSO}_3$  entsteht, dagegen sind bei höheren Temperaturen:  $\text{CaS}$  und  $\text{CaSO}_4$  die Reaktionsprodukte. Bei hohen Temperaturen wurde auch eine starke Schwefelentwicklung beobachtet; bei  $1150^\circ$  wurde beim längeren Erhitzen von  $\text{CaO}$  im  $\text{SO}_2$ -Strome überhaupt kein  $\text{CaS}$  gefunden, sondern das ganze  $\text{CaO}$  ging praktisch in  $\text{CaSO}_4$  über.

Das Ergebnis wurde in folgenden Gleichungen zusammengefaßt:

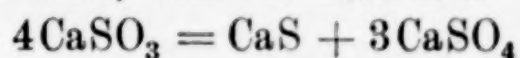


Von diesen Gleichungen wurde später beim Studieren der Reduktion von  $\text{CaSO}_4$ , besonders mit  $\text{H}_2\text{S}$ , Gebrauch gemacht.<sup>1)</sup> Als Reduktionsmittel wurden Kohle,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  angewandt.

Eine Diskussion der in Betracht kommenden Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenregel aus zeigte<sup>2)</sup>, daß  $\text{CaSO}_3$  neben  $\text{CaS}$  und  $\text{CaSO}_4$  nur bei einer bestimmten Temperatur (Umwandlungspunkt) stabil sein dürfte.

Ebenso ist ein System  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_3$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{S}_2$  nonvariant. Erst wenn eine Phase verschwindet ( $\text{CaSO}_3$ ), wird das System monovariant, d. h. einer bestimmten Temperatur entspricht ein bestimmter Druck (aus  $\text{SO}_2$  und  $\text{S}_2$  Partialdrucken zusammengesetzt (und ein bestimmtes Verhältnis von  $\text{SO}_2$  und  $\text{S}_2$ ).

Im Gegensatz zu diesen Ausführungen glaubten FÖRSTER und KUBEL<sup>3)</sup> gezeigt zu haben, daß die Reaktion



nicht zu Ende geht, sondern zu einem Gleichgewicht führt.

<sup>1)</sup> J. ZAWADZKI, Roczniki Chemji 6 (1926), 120; 6 (1926), 236.

<sup>2)</sup> J. ZAWADZKI, Roczniki Chemji 5 (1925), 501.

<sup>3)</sup> F. FÖRSTER u. K. KUBEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 139 (1924), 21.

Wir haben bei Anwendung der FÖRSTER-KUBEL'schen Methode zur Bestimmung von CaS neben  $\text{CaSO}_3$  ihre Befunde bestätigen können; wir fanden auch, daß ein  $\text{CaS-CaSO}_4$ -Gemisch, welches zur Gleichgewichtstensionsbestimmung diene, meßbare Mengen  $\text{CaSO}_3$  enthielt. Eine Erklärung dieser Tatsache ist voraussichtlich in Oberflächenerscheinungen zu suchen.

Es sei noch bemerkt, daß es uns bisher nicht gelungen ist, die Rückumwandlung von  $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$  in  $\text{CaSO}_3$  durchzuführen.

Auf die gefundenen Gleichgewichtsdrucke war es ohne Einfluß, ob  $\text{CaSO}_3$  oder ein Gemisch  $\text{CaS} + \text{CaSO}_4$  als Ausgangsprodukt bei den Messungen diene.

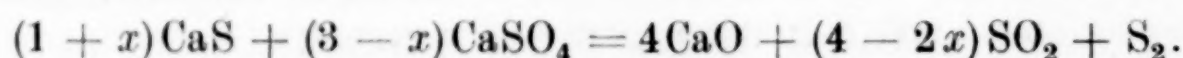
Da neben der Reaktion



auch die Reaktion



verläuft, so kann die Endgleichung der beiden Reaktionen folgendermaßen formuliert werden:



Im Gleichgewicht muß einer bestimmten Temperatur ein bestimmter Gleichgewichtsdruck und ein bestimmtes Verhältnis  $\frac{C_{\text{SO}_2}^2}{C_{\text{S}_2}}$  entsprechen.

Die statische Methode der Gleichgewichtsdruckbestimmung gibt uns den gesamten Zersetzungsdruck, der als Summe der  $\text{SO}_2$ - und  $\text{S}_2$ -Partialdrucke besteht. — Um außer dem Gesamtdruck auch die Partialgleichgewichtsdrucke der beiden Gase zu bestimmen, wurde die Strömungsmethode herangezogen<sup>1)</sup>, wie sie früher, z. B. von PFAUNDLER<sup>2)</sup> und von v. WARTENBERG<sup>3)</sup> zur Bestimmung der Gleichgewichte benutzt wurde.

Es wurde Stickstoff durch ein  $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$ -Gemisch durchgeleitet mit einer zur Sättigung notwendigen Geschwindigkeit und, um zum Gleichgewicht auch von der anderen Seite zu kommen, ein Stickstoff- $\text{SO}_2$ -Gemisch durch CaO.

Die statische Methode gab uns die Summe  $p_{\text{SO}_2} + p_{\text{S}_2}$ , die Strömungsmethode das Verhältnis  $\frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{N}_2}}$ .

<sup>1)</sup> J. ZAWADZKI u. J. KOWALCZEWSKI, Roczniki Chemji 10 (1930), 501.

<sup>2)</sup> L. PFAUNDLER, Wied. Ann. Phys. 63 (1897), 36.

<sup>3)</sup> H. v. WARTENBERG, Z. Elektrochem. 19 (1913), 482.



Da  $p_{\text{SO}_2} + p_{\text{S}_2} + p_{\text{N}_2}$  mit entsprechender Korrektur dem Atmosphärendruck gleich war, so hatten wir drei Gleichungen zur Bestimmung von drei Unbekannten zur Verfügung und konnten somit  $p_{\text{SO}_2}$  und  $p_{\text{S}_2}$  berechnen.

Die Anordnung zur Messung der Zersetzungsdrucke nach der statischen Methode war in der Arbeit mit KOWALCZEWSKI und ŻEROMSKI<sup>1)</sup> beschrieben.

Bei dieser Anordnung mußte man mit einer Kondensation von Schwefeldampf in den kälteren Apparateilen rechnen. Zwar konnte das keine dauernde Druckerniedrigung verursachen, da ein Ausgleich sofort stattfinden mußte, doch haben wir, um sicher zu gehen, spätere Versuche mit einem unseren Bedürfnissen entsprechend angepaßten Quarzglasmanometer nach BODENSTEIN ausgeführt und die Einrichtung so getroffen, daß kein Teil des Gasraums weiter als bis 400° sich abkühlen konnte; damit war die Kondensation des Schwefels ausgeschlossen.

Die Messungen nach der Strömungsmethode werden hauptsächlich auf die in früherer Arbeit beschriebene Weise ausgeführt; wir haben aber auch mit BRETSZNAJDER versucht  $\text{SO}_2$  in dem  $\text{N}_2$ -,  $\text{SO}_2$ -Gemisch gasanalytisch zu bestimmen. — Die Gase gingen vom Reaktionsraume in eine Meßpipette nach SCHIFF, die mit einer HEMPEL'schen Pipette durch eine mit einem Hahn versehene Capillare verbunden war. Es wurde eine bestimmte Menge der Reaktionsgase in der Pipette abgemessen und der  $\text{SO}_2$ -Gehalt durch Absorption in KOH, somit auch das Verhältnis  $\frac{\text{SO}_2}{\text{N}_2}$  bestimmt.

Unsere Bemühungen, auch den Schwefel in den Reaktionsgasen analytisch zu bestimmen, haben leider zu keinen praktischen Methoden geführt. — Eine indirekte Schwefelbestimmung, oder vielmehr eine experimentelle Nachprüfung und Bestätigung des berechneten  $\text{S}_2$ -Gehalts der Reaktionsgase ist uns dagegen einigermaßen auf folgende Weise gelungen:

Es wurde in einem bei bestimmten Bedingungen ausgeführten Versuch das Verhältnis  $\text{SO}_2$  zu  $\text{N}_2$  wie gewöhnlich bestimmt. Dann wurden in einem gleich darauffolgenden mit derselben Strömungsgeschwindigkeit und somit bei derselben  $\text{N}_2$ -Menge ausgeführten Versuch die Reaktionsgase durch ein mit CaO gefülltes und bis 800° erhitztes Rohr geleitet, wo sowohl  $\text{S}_2$  wie  $\text{SO}_2$  quantitativ gebunden

<sup>1)</sup> J. ZAWADZKI, J. KOWALCZEWSKI u. S. ŻEROMSKI, Roczniki Chemji 8 (1928), 359; vgl. auch 5 (1925), 494.

wurden. Die gefundene Schwefelmenge wurde gewichtsanalytisch bestimmt und mit der im vorangehenden Versuch gefundenen  $\text{SO}_2$ -Menge verglichen.

Die Reaktion wurde in beiden Richtungen studiert. Es wurde einerseits sowohl die Zersetzung einer Mischung von  $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$ , wie die Zersetzung des Produktes der Reaktion zwischen  $\text{SO}_2$  und  $\text{CaO}$  verfolgt; andererseits die Einwirkung von  $\text{SO}_2$  sowohl auf frisches  $\text{CaO}$  wie auch auf das Zersetzungsprodukt des Gemisches  $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$ , endlich die Einwirkung von Schwefel auf  $\text{CaO}$  untersucht.

Die Reversibilität der Reaktionen wurde bestätigt und die Gleichgewichtstensionen gefunden.

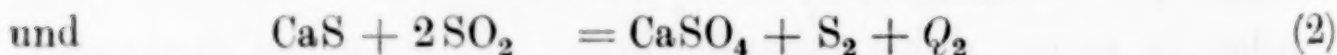
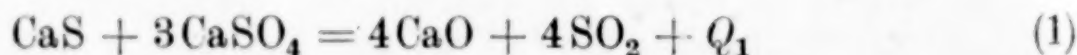
Es ist zu bemerken, daß besonders bei Strömungsversuchen Erscheinungen beobachtet wurden, die im ersten Augenblick das Vorkommen von festen Lösungen vermuten ließen. So wurden z. B. am Anfang der Einwirkung von  $\text{SO}_2$  auf  $\text{CaO}$ <sup>1)</sup> sehr niedrige Tensionen gefunden; es wurden auch beim Abbau des Systems  $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$  bei Strömungsversuchen niedrigere Werte beobachtet.

Ausführliche Versuche zeigten aber, daß diese Tatsachen nicht durch das Vorkommen von festen Lösungen und Zwischenverbindungen, sondern durch Oberflächenerscheinungen zu erklären sind.

Tabelle 5  
Zersetzungstension des Systems  $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$  in Millimeter Hg

Temp. in °C	Gesamt- druck	$\text{SO}_2$ -Par- tialdruck	$\text{S}_2$ -Par- tialdruck	Temp. in °C	Gesamt- druck	$\text{SO}_2$ -Par- tialdruck	$\text{S}_2$ -Par- tialdruck
900	6	4	2	1080	180	154	26
960	24	19	5	1100	233	197	36
980	35	29	6	1120	285	238	47
1000	49	41	8	1140	375 <sup>2)</sup>		
1020	70	57	13	1160	495		
1040	100	83	17	1180	620		
1060	138	118	20	1200	760		

Nach diesen Daten wurde versucht, die Reaktionswärme der Reaktionen



zu berechnen.

Die NERNST'sche Näherungsformel lautet für die Reaktion (1):

$$Q_1 = -18,28 T (1,75 \lg T + 3,3 - \lg p_{\text{SO}_2})$$

<sup>1)</sup> J. ZAWADZKI u. Z. SYRYCZYŃSKI, Roczniki Chemji 10 (1930), 719.

<sup>2)</sup> Messungen nach der Strömungsmethode wurden nur bis 1120° ausgeführt.



für die Reaktion (2):

$$Q_2 = 4,57 T \left( 1,75 \lg T + 3,45 + \lg \frac{p_{S_2}}{p_{SO_2}^2} \right).$$

Es wurden folgende Zahlen gefunden:

Tabelle 6

$T$ absolut	$p_{SO_2}$ in Atm.	$p_{S_2}$ in Atm.	$Q_1$	$Q_2$
1173	0,0058	0,0026	(-234,7	57,8)
1233	0,0250	0,0065	(-226,7	54,7)
1253	0,0382	0,0079	-232,3	55,0
1273	0,0540	0,0105	-232,2	54,9
1293	0,0750	0,0171	-233,3	55,3
1313	0,1092	0,0224	-233,3	55,1
1333	0,1553	0,0263	-233,4	54,6
1353	0,2026	0,0342	-234,3	54,7
1373	0,2592	0,0474	-235,3	55,1
1393	0,3132	0,0618	-236,9	55,7
			-233,9	55,0

Die Daten für 1173 und 1233 wurden nicht zur Bestimmung des Mittelwertes für  $Q_1$  und  $Q_2$  zugezogen, da bei diesen Temperaturen die Tensionen sehr gering und die Versuchsfehler sehr groß sind. So hat z. B. SYRYCZYŃSKI<sup>1)</sup> einen Wert von 234,4 kcal für  $T = 1233$  gefunden, welcher zu der Tabelle besser passen würde.

Aus thermochemischen Daten ergibt sich für  $Q_1$  der Wert von -235,4, für  $Q_2 + 56,1$ .

Dabei sind folgende Werte zur Berechnung herangezogen: Bildungswärme von  $CaO = 152,14^2)$ ;  $CaS$  aus rhombischem Schwefel 111,2<sup>3)</sup>;  $SO_2$  aus rhombischem Schwefel 70,94<sup>4)</sup>; die Verdampfungswärme von rhombischem Schwefel -29,7<sup>2)</sup>; Bildungswärme von  $CaSO_4$  aus  $CaO$ ,  $SO_2$  und  $O_{2/2} = 115,76^5)$ ; Bildungswärme von  $CaSO_4$  aus  $Ca$ ,  $S$  und  $O_2 = 338,84^5)$ ; die Konstante  $C_{S_2}$  wurde 3,15 gleichgesetzt<sup>6)</sup>; diejenige für  $SO_2 = 3,3$ .

<sup>1)</sup> J. ZAWADZKI u. Z. SYRYCZYŃSKI, l. c. 10 (1930), 726.

<sup>2)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, (Tabellen) Ergbd. I (1927), 820, 812.

<sup>3)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, II (1923), 1513.

<sup>4)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Ergbd. II (1930), 1500.

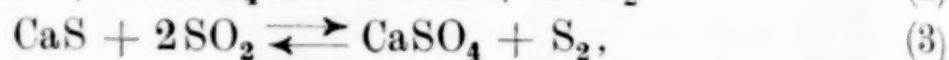
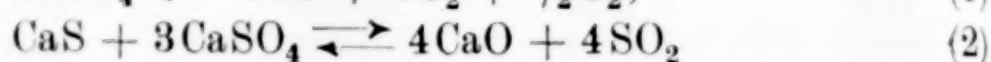
<sup>5)</sup> Unter Heranziehung von Bildungswärme von  $Ca(OH_2)_{aq} = 170,4$  [LANDOLT-BÖRNSTEIN, Ergbd. I (1927), 820], Bildungswärme von  $H_2SO_4$  verd. = 210,1 [LANDOLT-BÖRNSTEIN, Ergbd. I (1927), 812], Neutralisationswärme von  $Ca(OH)_2 + H_2SO_4 = 31,14$  [LANDOLT-BÖRNSTEIN, II (1923), 1514], Löslichkeitswärme von  $CaSO_4 = 4,4$  [BERTHELOT, Thermochemie (1897), 237], Bildungswärme von  $H_2O = 68,38$  [LANDOLT-BÖRNSTEIN, Ergbd. I (1927), 809].

<sup>6)</sup> R. ABEGG, Handbuch IV (erste Hälfte) (1927), 190.

Nun läßt sich auf Grund der für  $\text{CaSO}_4$  und für das  $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$  gefundenen Zersetzungstensionen eine interessante Berechnung der  $\text{SO}_2$ -Dissoziationskonstante durchführen.

Ein System, das durch Zersetzung von  $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$ -Gemisch oder durch Einwirkung von  $\text{SO}_2$  bzw. Schwefel auf  $\text{CaO}$  gebildet wird, besteht aus drei festen Phasen  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{CaSO}_4$  und einer Gasphase, die ein Gemisch von  $\text{SO}_2$ ,  $\text{S}_2$  und  $\text{O}_2$  darstellt (von  $\text{SO}_3$  kann in der Rechnung abgesehen werden).

Im Gleichgewichtszustand müssen bei bestimmter Temperatur die Bedingungen der Gleichgewichte folgender Reaktionen erfüllt werden:



Unter Berücksichtigung dieser Gleichungen bekommen wir:

$$K_1 = p_{\text{SO}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (5)$$

$$K_2 = p_{\text{SO}_2}^4, \quad (6)$$

$$K_3 = \frac{p_{\text{S}_2}}{p_{\text{SO}_2}^2} \quad (7)$$

$$K_4 = \frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{S}_2}^{1/2} p_{\text{O}_2}}. \quad (8)$$

Aus den Gleichungen (5), (6), (7) ergibt sich:

$$p_{\text{SO}_2} = K_2^{1/4}; \quad p_{\text{S}_2} = K_3 \cdot K_2^{1/2}; \quad p_{\text{O}_2} = \frac{K_1^2}{K_2^{1/2}};$$

und schließlich nach Gleichung (8)

$$K_4 = \frac{K_2^{1/2}}{K_3^{1/2} K_1^2} \lg K_4 = \frac{1}{2} \lg K_2 - \frac{1}{2} \lg K_3 - 2 \lg K_1.$$

Das Studium der Zersetzungstension des Anhydrits gibt uns die Konstante  $K_1$ , das Studium der Zersetzungstensionen von  $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$  die Konstanten  $K_2$  und  $K_3$ .

Wir haben versucht unsere Rechnung für die Temperatur  $1200^\circ$  auszuführen, wo sowohl die Zersetzungstension von  $\text{CaSO}_4$ , wie diejenige für das System  $\text{CaS} + \text{CaSO}_3$  experimentell bestimmt wurde.

Leider hatten wir für diese Temperatur nur den Gesamtdruck  $\text{SO}_2 + \text{S}_2$ , der 760 mm gleich ist, zur Verfügung. — Versuche nach der Strömungsmethode sind bei dieser Temperatur bis jetzt noch nicht ausgeführt worden und stoßen auf große Schwierigkeiten, da



hier der  $\text{SO}_2$ -Partialdruck sehr nahe an einer Atmosphäre ist. — Die partiellen Drucke von  $\text{SO}_2$  und  $\text{S}_2$  wurden somit durch Anwendung der NERNST'schen Näherungsformel unter Benützung von  $Q_2 = 55,0$  berechnet.

Die Zersetzungstension des Anhydrits wurde gleich 3 mm, die Zersetzungstension des Systems  $\text{CaS} + \text{CaSO}_4$  gleich 760 mm gefunden.

Das ergibt bei Berechnung von  $K_3$  (7) und  $K_2$  (6)

$$p_{\text{S}_2} = 0,12; \quad p_{\text{SO}_2} = 0,88$$

und somit  $\lg K_2 = -0,222; \quad \lg K_3 = -0,81,$

bei Berechnung von  $K_1$

$$p_{\text{SO}_2} = \frac{2}{760}; \quad p_{\text{O}_2} = \frac{1}{760}$$

und somit  $\lg K_1 = -4,02,$

also schließlich  $\lg K_1 = 8,34.$

Unter Anwendung dieser Zahl wurde der Sauerstoffgleichgewichtsdruck im System  $\text{SO}_2, \text{S}_2, \text{O}_2$  bei  $1200^\circ$ , stöchiometrischem Verhältnis und Atmosphärendruck gleich

$3,5 \cdot 10^{-6} \text{ Atm.} = 0,0026 \text{ mm Quecksilber}$   
gefunden.

Zum Vergleich wurde der Wert  $\lg K_4$  nach den von LEWIS und RANDALL<sup>1)</sup> berechneten Daten herangezogen.

Die Verfasser geben auf Grund ihrer Studien über die Reaktion zwischen Schwefel und Wasser beim Siedepunkt des Schwefels<sup>2)</sup>, bei hohen Temperaturen<sup>3)</sup>, und die Reaktion zwischen  $\text{SO}_2$  und  $\text{CO}$ <sup>4)</sup> folgende Gleichung für freie Energie der Reaktion  $\frac{1}{2}\text{S}_2 + \text{O}_2 = \text{SO}_2$ .  
 $\Delta F^0 = -83260 + 2,75 T \ln T - 0,0028 T^2 + 0,00000031 T^3 + 0,9 T.$

Nach dieser Gleichung ist

$$\Delta F^0_{1473} = -57430.$$

Nun ist

$$\Delta F^0 = -R T \ln K_4,$$

woraus folgt:

$$\lg K_4 = 8,54.$$

<sup>1)</sup> G. N. LEWIS u. M. RANDALL, Thermodynamik, Wien (1927), 510.

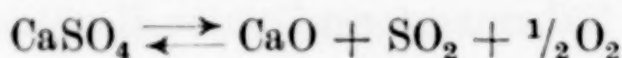
<sup>2)</sup> G. N. LEWIS u. M. RANDALL, Journ. Am. chem. Soc. **40** (1918), 356.

<sup>3)</sup> M. RANDALL u. v. BICHOWSKY, Journ. Am. chem. Soc. **40** (1918), 368.

<sup>4)</sup> J. B. FERGUSON, Journ. Am. chem. Soc. **40** (1918), 1626, 1900.

**Zusammenfassung**

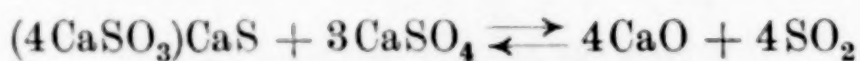
## 1. Die Gleichgewichtsdrucke der Reaktion



wurden bestimmt, wobei sowohl die Zersetzung des  $\text{CaSO}_4$ , wie die Einwirkung von  $\text{SO}_3$  auf  $\text{CaO}$  studiert wurde.

Entwässerter Gips geht bei hohen Temperaturen (über  $1000^\circ$ ) in Anhydrit über; die früher in unserem Laboratorium und durch MARCHAL gemessenen Drucke entsprechen einem in Umwandlung sich befindenden System und sind viel höher als die Anhydritzersetzungsdrucke.

## 2. Die Reaktionen



und



wurden studiert und die Gleichgewichtsdrucke von  $\text{SO}_2$  und  $\text{S}_2$  des Systems  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{S}_2$  aus Messungen nach der statischen und der Strömungsmethode berechnet. Die erhaltenen Werte werden zur Berechnung der Reaktionswärme herangezogen, wobei gute Übereinstimmung mit den thermochemischen Daten gefunden wurde.

3. Die Dissoziationskonstante des Schwefeldioxyds wurde berechnet in guter Übereinstimmung mit den sich aus LEWIS' und RANDALL'S Versuchen ergebenden Werten.

**Warszawa**, Institut für anorganische Technologie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Januar 1932.



## Über Bestrahlungs- und Eigenfärbungen, sowie Fluoreszenzen verschiedener Gläser

Von JOSEF HOFFMANN

### I. Chlorid-, Fluorid- und Sulfatgläser

Die im Druck befindlichen Ergebnisse bei Chlorid- und Fluoridgläsern<sup>1)</sup> unterscheiden sich nicht von jenen der bereits früher veröffentlichten chlorid-, fluorid- bzw. manganlosen Silikatgläser<sup>2)</sup>, die gelbe bis bräunliche Bestrahlungsfärbungen ergaben, wiewohl in ersteren nur aus einwertigen Ionen zusammengesetzte, somit leichter beeinflussbare Alkaliverbindungen vorlagen. Da alle untersuchten Chloridgläser, ähnlich wie es bei Blausodalithen der Fall ist, bei Behandeln mit angewärmtem Wasser NaCl ausziehen ließen, war eine analoge Bestrahlungsfärbung bei ihnen nicht von vornherein ausschließbar gewesen. Ist die Bestrahlungsfärbung der Blausodalithe und -noseane nicht durch entladene Natriumionen (wie bei Blausteinsalz, K. PRZIBRAM) bedingt, so müßte der Bestrahlungsvorgang in der Voraussetzung, GRUNER's Meinung<sup>3)</sup> wäre richtig, erst — zumal weiße und blaue Abarten dieser Mineralien auftreten, die durch Bestrahlung bzw. Wärmezufuhr ineinander überführbar sind — jene farbgebende Einbeziehung der Chlorid- oder Sulfatmolekel in den Silikatkomplex bewirkt haben.

Zwei weitere Gläser<sup>4)</sup> aus Quarz, Kalk, Soda unter Zinnchlorürzusatz hergestellt — das eine ein Fabrikglas der Mühlig Union A.-G. Außig/Elbe, hergestellt von Dipl.-Ing. A. NEUDERT, das andere ein Laboratoriumsglas des Verfassers — deren wäßrige Auszüge, eingedampft, NaCl-Kristalle feststellen ließen, färbten durch Strahlenbehandlung ( $\beta$ ,  $\gamma$ , 610 mg  $\text{RaCl}_2$ ) wohl infolge des hinzugetretenen Zinngehaltes graugelb an. Auch die bereits (Fußnote 1) erörterten

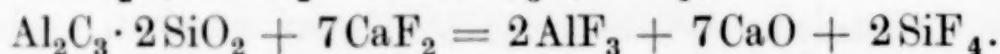
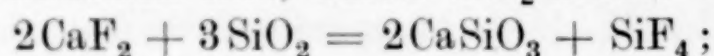
<sup>1)</sup> J. HOFFMANN, Ber., Sitzung v. 27. Januar 1932, Wien, im Druck.

<sup>2)</sup> J. HOFFMANN, Ber., Wien IIa 130 (1930), 203; 140 (1931), 12.

<sup>3)</sup> E. GRUNER, Z. angew. Chemie 182 (1929), 319: Die Blaufärbung sei in den vorliegenden Salzkomplexen von Haus aus dadurch erklärt, weil letztere in der äußeren Sphäre Alkalisalzmolekel lose angegliedert haben.

<sup>4)</sup> Errechnete Prozentzusammensetzung: 62,8  $\text{SiO}_2$ , 14,2  $\text{CaO}$ , 12  $\text{Na}_2\text{O}$ , 4  $\text{SnO}_2$  bzw. 14  $\text{Na}_2\text{O}$  und 2  $\text{SnO}_2$ .

Ergebnisse bei Fluoridgläsern können durch zwei Glasproben, die aus 299 Quarz, 73 Kalk, 12 Flußspat und 110 Soda erschmolzen wurden, ergänzt werden.<sup>1)</sup> Bei der Erschmelzung (NEUDERT) ergaben sich teils völlig durchsichtige Phasen, teils solche, die undurchsichtig weiß erschienen; bei Bestrahlung färbten sich lediglich die durchsichtigen Gläser an, während die weißen unverändert blieben. Während das Weißglas im gefilterten (Nickelfilter) Ultraviolett keine Emission zeigte, wurde das farblos durchsichtige zu prächtiger Blaufluoreszenz angeregt. Für das Erhaltenbleiben der  $\text{AlF}_3$ -Komponente des Kryolithes in den früher besprochenen (Fußnote 1, S. 193) Gläsern spricht der Umstand, daß Schmelzzemente, die bei  $1600^\circ$  gesintert bzw. geschmolzen sind, durch  $\text{CaF}_2$ -Zusatz umgesetzt werden:



In getrübten Kryolithgläsern sind somit kryolithähnlich zusammengesetzte Einschlüsse als Entglasungsursache (Weißfärbung) möglich. Da auch durchsichtige Flußspatgläser, wie sie zuletzt vorlagen, immer positive Fluorreaktion ergaben, enthalten sie Fluoride eingeschlossen, die für die zu beobachtende Blaufluoreszenz verantwortlich zu machen sind. Bestrahlungs- und Fluoreszenzerggebnisse erwiesen andererseits, daß die Entglasungserscheinung bei Flußspatgläsern durch natriumfreie Kristalleinschlüsse bedingt wird, während durchsichtige Gläser  $\text{NaF}$  enthalten können.

Es wurde versucht, die Bestrahlungsfärbung der Chlorid- und Fluoridgläser durch Druckbeeinflussung abzuändern. Hierbei ergab sich:

Durch Hammerschlag zertrümmerte Gläser zeigten in ihren Bruchstücken keine sicher feststellbare Lichtung der Bestrahlungsfärbung. Rasch ansteigende Druckbeanspruchung bis zur Zertrümmerung hatte fallweise eine Schwächung der Bestrahlungsfärbung, dagegen nie einen Farbumschlag zur Folge. Konstantdrucke ( $120 \text{ kg/cm}^2$ , 30 Stunden bzw.  $180 \text{ kg/cm}^2$ , 20 Stunden) waren wirkungslos. Auch stetig geänderte Drucke (Ansteigen von  $30 \text{ kg/cm}^2$  bis 170 oder 180, in einem Fall bis  $190 \text{ kg/cm}^2$  innerhalb 5–30 Minuten) bewirkten fallweise nur mäßiges Lichten.

Über Sulfatgläser wurde bereits berichtet.<sup>2)</sup> Mit Rücksicht auf das eigenartige Anfärbungsvermögen dieser Gläser wurde eine weiteres

<sup>1)</sup> Errechnete Prozentzusammensetzung: 72,7  $\text{SiO}_2$ , 11,7  $\text{CaO}$ , 15,6  $\text{Na}_2\text{O}$  und ? Fluoride.

<sup>2)</sup> J. HOFFMANN, Ber. 140 (1931), 15; sie enthielten 0,6 bis 0,8, in einem Fall 1,34%  $\text{SO}_3$ ; infolge der Mangandeckung lieferten sie unbrauchbare Ergebnisse; vgl. dagegen den im Druck befindlichen A.-Bericht, Fußnote 1, S. 193.



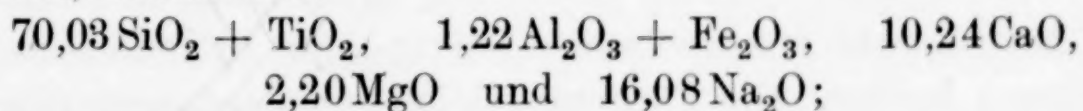
Glas unter geänderten Bedingungen aus dem Satze  $300 \text{ SiO}_2$ ,  $91 \text{ CaCO}_3$ ,  $150 \text{ Na}_2\text{SO}_4$  und  $10 \text{ C}$  (Mühlig Union A.-G. Außig/Elbe, Synthese Dipl.-Ing. A. NEUDERT) erschmolzen. Bei 8tägiger Bestrahlung färbte sich das tadellos erschmolzene Glas grünlichgelb an. Bei länger andauernder Versuchsdauer wurde der Grünanteil teilweise gedeckt, wodurch ein Olivton die Folge war. Es zeigte neuerlich die bei Sulfatgläsern beobachtete Färbung.

Während bisher gelbgrünliche Bestrahlungsfärbungen nur an  $\text{Fe(II)}$ -ionenhaltigen Gläsern (Mischfärbung der Eisenionen- und Alkaliatomfärbung) gebunden anzunehmen waren, vermögen auch Alkalisulfate, die trotz reduzierenden Erschmelzens noch immer mit Zehntelprozenten in der Glasmasse erhalten bleiben, die braune Natriumatomfärbung gegen Grün zu verändern (Vergleich: violette und grüne Bestrahlungsfärbung bei Alkalisulfaten, K. PRZIBRAM und GOLDSTEIN!).

## 2. Carbonatgläser

Die Tatsache, daß chemische Reaktionen innerhalb der Glas-schmelze gegenüber frei vorliegenden Stoffen geändert verlaufen können, schließt bei Carbonatgläsern Alkalicarbonatspuren nicht sicher aus. Carbonataufschlüsse, die eine Zusammensetzung  $\text{R}_2\text{O} \cdot 1-5 \text{ SiO}_2$  bzw.  $1-5 \text{ B}_2\text{O}_3$  anstrebten, zeigten geänderte Bestrahlungsfärbungen, die von Carbonatspuren oder deren Additionsergebnissen herzurühren scheinen; GOLDSTEIN fand durch wiederholte Kristallisation gereinigtes  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  nicht mehr blau anfärbend.

Es war zu untersuchen, ob fabriksmäßig erschmolzene Carbonatgläser noch Carbonatspuren enthalten; analytische Entscheidungen bzgl. eingeschlossenen und chemisch gebundenen  $\text{CO}_2$ -Spuren begegnen Schwierigkeiten. Es wurden deshalb drei Gläser<sup>1)</sup> durch Strahlenbehandlung geprüft, wobei sich nur gelbliche bis bräunliche Färbung ergab. Da auch die aus Soda erschmolzenen, chloridhaltigen Gläser (Abschnitt 1) keinen wesentlichen Unterschied erschlossen, wurde noch ein sulfatfreies, somit Sodaglas der Zusammensetzung in Prozenten, untersucht:



auch dieses färbt braun an.

Es muß somit gefolgert werden, daß entweder fabriksmäßig erschmolzene Carbonatgläser keine Carbonatrete enthalten oder diese

<sup>1)</sup> Nicht analysierte, aus Sammlungen stammende, die als Carbonatgläser angegeben waren.

durch Bestrahlung nicht angezeigt werden, weil die braune Alkalifärbung ihren Effekt überdeckt. Da bei Chloridcarbonatgläsern kein Farbumschlag gegen Blau eintrat, sind hierbei auch — soweit die Ergebnissesprechen können — farbgebende Salzkomplexe ausschließbar.

### 3. Mangangläser

Wie bereits berichtet, ergeben nicht alle manganhaltigen Gläser typische Bestrahlungsgläser; hieraus wurde von verschiedenen Seiten der Schluß gezogen, selbst blaue (violette) Bestrahlungsfärbungen seien nicht durch Mn bedingt. Auch das unterschiedliche Verhalten zwischen Quarz- und Silikatglas blieb zuweilen unberücksichtigt; bei Mineral- und Glasfärbungen wurden mitunter Schlüsse gezogen, die diese Tatsachen unberücksichtigt ließen.

#### a) Beobachtungen im Quecksilberquarzlicht und Fluoreszenzen durch Ultraviolett

Zur angefügten Tabelle (S. 198 u. 199): Ungefiltertes und gefiltertes Hg-SiO<sub>2</sub>-Licht ermöglichen verschiedene Schlüsse auf den Färbungscharakter; Vieltönigkeit spricht für nicht einheitliche Färbung. Die Fluoreszenz III gleicht jener des im Abschnitt 1 angeführten Sulfatglases (Mühlig Union) und der früher untersuchten Sulfatgläser (Fußnote 1, S. 193). Sie wurde aber auch bei anderen Gläsern angetroffen.<sup>1)</sup> In allen Fällen liegen reduzierend erschmolzene vor; C- bzw. FeS-Partikeln dürfen für die Lichtemission verantwortlich gemacht werden. Es ist ferner ersichtlich, daß bei nicht mit Fe versetzten Mangangläsern der Brauntön vorherrscht, während er sich durch Eisenzusatz gegen Grün verschiebt.

#### b) Eigenfärbungen

Glas I: Infolge der Glaserschmelzungstemperatur (1400°) wurden Manganatome auch dreiwertig.

Glas II: Es fand infolge der Erschmelzungsart eine Vermehrung der dreiwertigen Mn-Atome statt. Die Farbe ist gegenüber I vertieft.

Glas III. Mn(II)-Ionen erscheinen sowohl bei, in H unter geringen MnO-Zusatz erschmolzenen Silikat-, wie in reduzierten Borsäuregläsern farblos. Die Färbung III ist somit entweder eine Folge der Manganosättigung oder ist, wahrscheinlicher, auf nicht ausschaltbaren Fe-Gehalt (Fluoreszenz) zurückführbar.

<sup>1)</sup> J. HOFFMANN, Ber. IIa (1931), 12. Ägyptisches Glas; Gläser 3 N, 4 IV, 7 IV, 8 IV, S. 14; Z. anorg. u. allg. Chem. 197 (1931), 39. Gläser I, II, III, IV, V, Ia, Ib, Ic, IId, IIIa, IIIb, IIIc, IIId, Va, Vb, Vc.



Gläser IX, X.  $\text{MnO}_2$  färbt tiefviolett an, wobei Brauntöne schwer vermeidbar sind; sie rühren teils von Dissoziationen (mitbedingt vom  $\text{SiO}_2$ -Gehalt des Glases) teils von nicht ausschließbar gewesenes, nunmehr an Mangan gekettetes Eisen her. Die Bildung höherer Mn-Stufen ist stets von der O-Gegenwart abhängig, dagegen innerhalb bestimmter Grenzen unabhängig von der Wertigkeit des eingeführten Mn.<sup>1)</sup> Es ist bei IX und X mit der Anwesenheit von Mn II und Mn III, sowie Mn II, III zu rechnen. Da das oxydierende Erschmelzen des Glases II nur Dunkelrosa ergab, liegt ein Unterschied vor (7,7%  $\text{NaNO}_3$  bzw.  $\text{MnO}_2$ ).

Glas V, VI, VII, VIII, XI und XII. Eisenzusatz veränderte die Mn-Färbung; in manganlosen Gläsern stellt sich oberhalb 1200° ein ziemlich gleichbleibendes Fe(II); Fe(III)-Verhältnis ein, das durch oxydierendes Behandeln nicht, wohl aber durch reduzierendes beeinflussbar ist (SALAQUARDA u. a.). Oxydation ist deshalb ohne Einfluß, weil die bestehenden Temperaturverhältnisse die Wertigkeit des Fe bestimmen. Hieraus ergibt sich in den anwesenden Eisenmolekeln eine ganz bestimmte Lichtabsorption, die zu grünblauer Farbe führt.

Gläser V und VII können infolge ihrer reduzierenden Erschmelzung, falls die Reduktion quantitativ verlief, nur Mn(II)-Ionen folgern lassen; Mn-Bestrahlungsfärbung ist nicht zu erwarten.

Gläser IV und VI, oxydierend erschmolzen, lassen mindestens zwischenstuflich gebildete höhere Mn-Stufen folgern. Bisher wurden derartige Fe-Mn-Gläser, nur die zweiwertige Mn-Stufe oder eine Mn-Fe-Form enthaltend, angetroffen, die dem Strahleneinfluß nicht unterliegt. Während bei den Gläsern V und VII infolge reduzierenden Erschmelzens höhere Manganstufen auszuschließen sind, kommt bei IV und VI trotz oxydierenden Erschmelzens dem anwesenden Eisen gegenüber dem Mangan reduzierender Einfluß zu. Der bei VI und VII durch Mn nicht beeinflussbare Eisenüberschuß darf für die Blaukomponente der Gläser mit verantwortlich gemacht werden.

Gläser VIII, XI und XII ähneln als  $\text{MnO}_2$ -Gläser den oxydiert behandelten  $\text{MnCO}_3$ -Gläsern IV und VI. Da ihr Fe-Gehalt und die Silikatzusammensetzung verschieden ist, ist mit heterogenen Färbungen zu rechnen.

<sup>1)</sup> Frei vorliegendes  $\text{MnO}_2$  wandelt sich bei 530° in  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , bei 1000° in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  um. Zwischen 1500—1600° ist Mn, an Gläsern analytisch geprüft, nur zweiwertig.

## Mangan- und Manganeisengläser der Versuchs-

Glasschmelze	Zusammensetzung in %					Mangan- zusatz	Erschmelzung 0 = oxyd. ( $\text{NaNO}_3$ ) r = reduzierend (C) ohne = ohne Red.- bzw. Oxyd.-mittel- zusatz; I—III Wer- tigkeitsstufen d. Mn
	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MnO	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$		
I	72,6	0	2	10	15,4	$\text{MnCO}_3$	ohne II, III
II	72,6	0	2	10	15,4	$\text{MnCO}_3$	ohne 7,7% $\text{NaNO}_3$ II; III vermehrt
III	72,6	nach- ge- wiesen	2	10	15,4	$\text{MnCO}_3$	r II
IV	72,6	1	2	9	15,4	$\text{MnCO}_3$	o
V	72,6	1	2	9	15,4	$\text{MnCO}_3$	r II
VI	72,6	3	2	7	15,4	$\text{MnCO}_3$	o
VII	72,6	3	2	7	15,4	$\text{MnCO}_3$	r II
VIII	72,6	2	2	8	15,4	$\text{MnO}_2$	ohne
IX	72,6	0	2	10	15,4	$\text{MnO}_2$	ohne II, III, II-III
X	68,6	0	2	14	15,4	$\text{MnO}_2$	ohne II, III, II-III
XI	67,6	1	2	14	15,4	$\text{MnO}_2$	ohne
XII	71,6	1	2	10	15,4	$\text{MnO}_2$	ohne



anstalt Mühlig Union, Glas-A.-G., Werk Aussig/Elbe.

Glasfärbung	Veränderungen	Fluoreszenzen	Bestrahl.-Ergeb. 610 mg $\text{RaCl}_2$ ; $\beta, \gamma$ Zahlen = Tage I bis IV Mn- Valenzfärbung K. PRZIBRAM; J. HOFFMANN	Wärme- behandlung
	Analysen-Quarzlampe Hanau K. MANDL; J. HOFFMANN			
	ungefiltert	U. V. (Nickelfilter)		
dunkelrosa, Braunstich	rauchig, olivstichig	bernsteingelb bis braun	violett, 8 II, III	220° etwas gelich- tet, beim Abkühl. rückfärb. 450° in wen. Augenblick. ursprüngl. Färb.
gegen I vertieft	keine	dunkelbraun, braun, nuan- ciert, stellen- weise ohne Fluoreszenz	auffallendes Licht schwarz- violett, durch- fallendes violett, 8 II, III vermehrt	wie I
hellgelb, Grünstich	gelb	uranglas- ähnlich	schwach rötlich, 8, III, schwach violett 28 II, III	wie I
gelbgrün, große Stücke grasgrün	grau	lichtschmutzig grün	keine, 28, Eisen- mangankettung	keine
grünblau	keine	saftgrün	keine, 28, Eisen- mangankettung	keine
olivgrün	gegenüber U. V. gelichtet	dunkel- olivgrün	keine, 28, Eisen- mangankettung	keine
dunkelblaugrün, große Stücke undurchsichtig	olivgelblich- grün	schmutzig olivgelblich- grün	keine, 28, Eisen- mangankettung	keine
dunkelhoniggelb, Grünstich	grünlichgelb	grünlichgelb mit braun- olivem Ton	schwachgrau, 28, Eisen- mangankettung	220° entfärbbar, 20—30 Min.
dunkelrotviolett, Braunton, große Stücke undurch- sichtig	violett	bräunlich (getönt)	gegen blau ver- ändert, 28, II-III	450° entfärbt, 10 Min.
wie IX	gegenüber U. V. violett verändert	dunkelbräunl., stellenweise ohne Fluoresz.	gegen blau ver- ändert, 28, II-III	wie IX
im durchfall. Licht dunkelrotbraun, im auffallenden undurchsichtig	olivbraun	rauchig, teil- weise ohne Fluoreszenz, teilw. grünlich	gegen rot ver- ändert, 21, III, IV?, teilw. Eisen- mangankettung	wie IX
im durchfall. Licht durchsicht. braun- gelbgrün, i. auffall. durchsichtig grün- lichdunkelhonig	grünrötlich, schmutzig oliv	grünlichrötlich schmutzig oliv	Tiegelinn. orange, 28, Randglas geg. rot verändert, 28, III, IV?, teilw. Ei- senmangankett.	wie IX

## c) Bestrahlungsfärbungen

Gläser I und II zeigen durch die Violettfärbung Mn(III)- neben Mn(II)-Ionen an; Mn(II, III)-Ionen sind nicht auszuschließen.

Glas III ist trotz der sachlich eingehaltenen Bedingungen nicht quantitativ reduziert (vgl. auch den quantitativ schwer beeinflussbaren Sulfatgehalt!). Die anfängliche Bestrahlung zeigt rote Mn(III)-, die anschließende Mn(II)- neben Mn(III)-Ionen an; untermischte Mn(II,III)-Ionen sind nicht auszuschließen.

Gläser V und VII können nur Mn(II)-Ionen enthalten.

Gläser IV und VI lassen nur Mn(II)-Ionen bzw. nicht zerlegbare Mn-Fe-Kettungen folgern.

Gläser VIII, XI und XII: Während VIII keine Manganfärbung registriert, zeigen XI und XII rote Mn(III)- bzw. IV-Ionen an.<sup>1)</sup> Da die Färbung erst nach sehr langandauernder Beeinflussung eintritt, müssen gleichzeitig anwesende bestrahlungswiderstandsfähige Fe-Mn-Bindungen angenommen werden. Es liegen somit teils chemische, teils physikalische Färbungen vor (vgl. Fluoreszenzen!).

## 4. Färbungen des Penwittits, Rosenquarzes und Amethystes

Diese drei Mineralien färben sich bei Bestrahlungen nur grau (vgl. Glas VIII!) bis dunkel an; durch Wärmebehandlungen entfärbte Amethyste erhalten durch Bestrahlung wieder ihre ursprüngliche Färbung, doch verblaßt sie nach einiger Zeit. Wärmebehandlung mehrerer bestrahlter grauer bis schwärzlichrauchiger Rosenquarze und eines grauen Penwittit (Kornwal) zerstörte die Färbung in gleicher Weise, wie es bei natürlicher oder künstlicher Rauchquarzfärbung der Fall ist. Eine durch das Grau verdeckte Blau- oder Violettfärbung konnte nie beobachtet werden (Unterschied gegenüber mit Mangan gedeckter Weißgläser).

## a) Penwittit,

der im U. V. die Färbung wasserhaltiger Mangansalze (Fußnote 1, S. 193) nebst stellenweisen Eisengehaltes (gelbgrün) verrät, ist rosenrot; sein Brauntön (vgl. braune Manganeisengläser!) wird vermutlich mit seinem Eisen- bzw. Wassergehalt in Zusammenhang stehen. Da er der Formel  $\text{MnSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entspricht, ist seine Eigenfärbung jener der strohgelben, eisenhaltigen Manganogläser an die Seite zu stellen. Damit stimmt auch sein Verhalten gegenüber Strahlungen überein.

## b) Rosenquarz

Nach DOELTER (Radium und die Farben) verursacht kolloides Na oder Li seine Färbung. Dagegen sprechen die Ergebnisse der Wärme-

<sup>1)</sup>  $\text{MnCl}_4$  ist in Alkohol mit roter Farbe löslich.



behandlung, da Alkalifärbungen leichter und bei niederen Temperaturen als Schwermetallfärbungen verschwinden (vgl. auch die Nichtwiederherstellbarkeit der Rosafärbung durch Strahlenbehandlung, HOLDEN, HOFFMANN). Aus diesem Grund kommt nur eine Schwermetallionenfärbung in Betracht.

HOLDEN's<sup>1)</sup> genaue analytische Untersuchungen ergaben Mn, Fe und Ti; er entschied sich mit Rücksicht auf entstehungsgeschichtliche Umstände (Temperatur und andere Anhaltspunkte) für Mn(III)-Ionen als färbendes Prinzip. Eine experimentelle Bestätigung begegnet Schwierigkeiten, zumal mit Mn versetzte SiO<sub>2</sub>-Schmelzen nurmehr Mn(II) enthalten dürften. Da das Verhalten des Rosenquarzes dem bisher zu folgerndem Vorgang:

Strahlenwirkung  $\rightarrow \text{Mn}_2(\text{SiO}_3)_2 = \text{Mn}_2''' + (\text{SiO}_3)_2'' \leftarrow$  Wärmeeinfluß nicht entspricht, ist zu erwägen, ob:

1. sich  $\text{Mn}_2(\text{SiO}_3)_2$  im SiO<sub>2</sub>-Substrat nicht anders, als in Silikatgläsern (vgl. diesbezüglich Mn-Amethystfärbung bei Gläsern gegenüber keiner in Quarzen, ferner strohgelbe Farbe bzw. Farblosigkeit bei Manganogläsern dagegen rotbraunes Mn(II) in Penwittit) verhält;

2. nicht der in Rosenquarzen stets aufgefundene Fe-Gehalt (trotz der Temperaturverhältnisse, die nur bei eisenfreien Unterlagen Mn(III)-Ionen bedingt hätten) ändernd gewirkt hat (vgl. verschiedenes Verhalten eisenfreier und eisenhaltiger Gläser bei Bestrahlung!)

3. nicht möglicherweise der von WEINSCHENK<sup>2)</sup> gefolgerte und auch von HOLDEN meist wägbare vorgefundene Ti-Gehalt im Verein mit einem oder beiden der anwesenden Schwermetallionen, somit bestimmte Titanate<sup>3)</sup> die Rosenquarzfärbung verursachen.

#### c) Folgerungen gegenüber der Amethystfärbung

Frei gewordene Elektronen lösen in Silikatgläsern bei Anwesenheit von Mn(II)- und Mn(III)-Ionen amethystähnliche Färbung aus, die durchschnittlich zwischen 400—450° unter Rückbildung der ursprünglichen Silikatform zerstörbar, durch neu einsetzende Elektroneneinwirkung erneuerbar ist. Im Quarz eingelagerte, derzeit noch nicht sichergestellte Fremdstoffe bedingen die natürliche

<sup>1)</sup> E. F. HOLDEN, Am. Min. 8, No. 7 (1923), 117.

<sup>2)</sup> WEINSCHENK, Z. anorg. Chem. 12, 375

<sup>3)</sup> Da HOLDEN auch eisenfreie Rosenquarze anführt, käme ein Mangantitanat in Betracht. Nach meinen eigenen Erfahrungen sind Fe und Mn-Spuren sehr schwer trennbar; dagegen ist sowohl die ausgeschiedene SiO<sub>2</sub>, wie auch Erdalkali nach wiederholter Fällung nie ideal manganfrei. Die spektroskopische Bestimmung des Mn in Silikaten versagt nicht selten.

Amethystfärbung, die sich bzgl. Wärme- und Strahleneinfluß der Amethystfärbung bei Silikatgläsern angleicht. Als färbendes Prinzip der Amethystquarze mußte Mn (makro- und mikroanalytisch, HOFFMANN, spektroskopisch G. O. WILD) ausgeschlossen werden. Die fallweise bei  $\text{SiO}_2$ -Schmelzen auftretende Mn-Violett-färbung kann mit Rücksicht auf die Erschmelzungstemperaturen ausgeschlossen werden.

Bestätigt werden bei Amethysten (WILD) und Quarzgläsern, violetter Bestrahlungsfärbung Natrium- bzw. Lithiumlinien. Systematische Untersuchungen nur grau anfärbender Quarze (CARARRA, St. Gotthardt, KREMnitz, PŘIBRAM, Schlaggenwald) und Quarzgut- und Klarquarzschnmelzen erbrachten jedoch die gleichen Ergebnisse mit Ausschluß der Li-Linien. Da auch mitunter Alkalisilikate (somit meist Alkaliatome) für die Rauchquarzfärbung verantwortlich gemacht werden, wurden sowohl durch Bestrahlung rauchig verfärbte Quarze (St. Gotthardt?, Schemnitz) wie auch natürliche Rauchquarze (Schlaggenwald, Steiermark ohne Ortsangabe) Druckbeanspruchungen unterworfen (ansteigende Beanspruchung bis  $400 \text{ kg/cm}^2$  24 Stunden; rasche, von  $20\text{--}500 \text{ kg/cm}^2$  bzw. bis zum völligem Bruche). Weder hierbei, noch bei vorsichtig abgestufter Wärmebehandlung konnte ein durch die Rauchfarbe verdecktes Blau oder Violett beobachtet, noch irgendein Umschlag erreicht werden. Da auch zu den Versuchen Quarze ausgesucht wurden, deren Titanreaktion nurmehr zweifelhaft, in zwei Fällen auch mikrochemisch negativ war, kann einerseits Titan für die Rauchquarzfärbung, andererseits eine Überführbarkeit der Rauchquarzfärbung in Amethystfärbung als ausgeschlossen gelten. Es besteht die Wahrscheinlichkeit, daß der vom Verfasser angenommene Abbau des Quarzmolekels beachtenswert ist, zumal Proben, die im elektrischen Bogenlicht intensiv aufflammten und jenen, die wenig Natriumsalze enthielten, keinen Unterschied in der Anfärbbarkeit beobachten ließen. Spricht einerseits die Färbung der Rauchquarze nicht gegen die Annahme, daß hierbei der Abbau des polymeren Molekels vielleicht sogar bis zu kolloidem Si vorgeschritten sei, so wird darauf verwiesen, daß sich auch Schußlücken innerhalb des Kristalls selbst in grauer Färbung anzeigen können.

Die Art der Versuchsbedingungen für die unter Fußnote 1, S. 193 aufgeführten Ergebnisse, wie auch jene in der vorliegenden Abhandlung (Abschnitt 1, Chlorid-, Fluorid- und Sulfatgläser, Abschnitt 2 Carbonatgläser) wiedergegebenen erlauben Rückschlüsse auf die Amethystfärbung. Weil Bestrahlungsfärbungen erfahrungsgemäß dort häufig auftreten, wo wir Fremd Beimengungen, somit färbende Komponenten,



nicht mit Sicherheit auszuschließen vermögen, werden die bisherigen Ergebnisse noch dahin ergänzungsbedürftig, daß die gleichzeitige Anwesenheit verschiedener Alkalisalze zu berücksichtigen ist (diesbezügliche Untersuchung erlaubt augenblicklich noch keine Entscheidung). Eine für das Amethystfärbungsproblem beachtenswerte Tatsache ist die, daß reinste Alkalipyrosulfate bei Bestrahlung unverändert bleiben, während aus diesen hergestellte Sulfatprodukte verschiedenen  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes sowohl zu hell- bis sattgrünen wie violetten Färbungen Anlaß geben, sich somit wie  $\text{K}_2\text{SO}_4$  verhalten, das je nach seiner Form, ob kristallisiert, geschmolzen bzw. gepreßt (GOLDSTEIN, K. PRZIBRAM) violett oder grün anfärbt. GOLDSTEIN hält in diesem Fall Carbonatspuren für die Färbungsursache. Es ist denkbar, daß Alkalisulfat auch infolge der wechselnden  $\text{SiO}_2$ -Menge verschiedenartig anfärbt. Da auch in Quarzen Sulfateinschlüsse vorgefunden wurden, könnte theoretisch ein komplexes Natriumsilikatsulfat Farbursache des Amethystes sein. Auch die wechselnde Bestrahlungsfärbung bei zweikomponentigen Alkalischmelzen ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  bzw.  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ , lila,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  grüngrau,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{SiO}_2$  bläulich) lassen die Möglichkeit offen, daß Carbonatreste (Spuren), die bisher bei Fabrikgläsern auszuschließen waren, in Amethysten farbbestimmend sind. So einfach auch die Lösung des Amethystfärbungsproblems in dieser Richtung zu sein scheint, stellen sich ihm Bedenken entgegen. Bestrahlte, violettfarbige Mangangläser (gedecktes Weißglas) entfärben bei Wärmebehandlung zum Unterschied von Amethysten restlos, die entweder entfärben oder eine stabilere Eisenfärbung hinterlassen, sich somit fallweise in Zitrine [ $\text{Fe(III)}$ -Ionen]<sup>1)</sup> verwandeln. Dreiwertiges Eisen, das möglicherweise durch Wärmezufuhr (vgl. reversiblen Proz. des  $\text{Mn}_2(\text{SiO}_2)_3$ !) erst farbgebend wirkt, könnte hypothetisch für die Amethystfärbung vorerst noch nicht wesentlich gelten. Wäre es der Fall, daß die oft kaum bemerkbare (eisenärmere Amethyste), dagegen oft aufdringliche Zitrinfärbung (eisenreiche Amethyste) nicht erst nachträglich durch Umlagerung bzw. Umladung aus vorhandenen Eisenverbindungen entstand, so müßte eine hypothetisch angenommene Alkalifärbung die ursprüngliche  $\text{Fe(III)}$ -Färbung restlos verdeckt haben.<sup>2)</sup> Es enthielten jedoch alle untersuchten Amethyste analytisch

<sup>1)</sup> WEINSCHENK spricht von Zitrienen, die durch niedere Temperaturen und Lichteinfluß verblassen; in solchen Fällen könnten Alkali-Atome farbgebend sein.

<sup>2)</sup> Es müßten dann günstigere Verhältnisse bei blauen Na-Farbwirkungen gegenüber der Eisenionenfärbung angenommen werden, als zwischen den der stark braunen Alkalifärbung (Atomfärbung) und der grünen Sulfatfarbe, die immer wenigstens als Olivton erkennbar ist.

wägbare Fe-Mengen, die sich wenigstens als Andeutung einer Mischfärbung gegenüber den violetten Na-Färbungen hätten bemerkbar machen sollen. Grünanfärbungen an Kristallamethysten<sup>1)</sup> blieben jedoch auch bei neuerlichem Bestrahlen aus. Es erscheint dem Verfasser deshalb begründeter, die im Amethyst anwesenden Eisenmengen nicht als Zufallsprodukte zu werten, sondern als Ionenbestandteil des Pigments selbst, das von ihm bisher immer auch titan- bzw. zirkonhaltig angetroffen wurde. Die gleichen Befunde ergaben auch violettanfärbende Quarzgläser. Hiermit stimmt die Art der Entfärbbarkeit überein, die vorerst die Rauchquarzfärbung, infolge Wiederherstellung des ursprünglichen Ladungszustandes, zerstört, während die Amethystfärbung noch standhält, somit kaum als leicht zerstörbare Alkaliatom- bzw. Alkalikomplexfärbung anzusprechen, sondern, an Eisentitanat bzw. Zirkonionen gebunden, zu folgern und an eine saphirähnliche Färbung anzureihen ist.

#### Zusammenfassung

Es wird von chemischen und physikalischen Versuchen berichtet, die gelbe bis braune Alkalifärbung der Silikatgläser verschiedenster Zusammensetzung gegen Blau (Violett) abzuändern. Violette Bestrahlungsfärbungen waren an die Gegenwart roter Manganiionen neben Manganoionen gebunden. Für blaue Bestrahlungsfärbungen wurden Manganomanganiionen verantwortlich gemacht. Bereits früher berichtete Ergebnisse schließen nicht aus, daß bei Wärmebehandlung der die Manganfärbung überdeckenden Graufärbung Umladungen erfolgen, wobei es zu einer, durch Mn(II, III) oder analoger MnFe-Struktur bedingten Blaufärbung kommt, die erst bei höheren Temperaturen (400—450°) zerstörbar ist. An  $\text{SiO}_2$ , wie auch an Fe gekettetes Mn(II) erwies sich bestrahlungswiderständig. Alkaliatomfärbungen werden vom Verfasser als färbendes Prinzip des Amethystes ausgeschlossen.

Der Verfasser dankt an dieser Stelle der Direktion der Mühligen Union, Glas-A.-G., Werk Außig/Elbe und der Leitung der dortigen Versuchsanstalt für die gefällige Beistellung einer interessanten Gläserserie, wie auch Herrn Dipl.-Ing. A. NEUDERT für die freundliche Herstellung angesprochener Gläser, schließlich Frau Dipl.-Ing. IRMGARD MÜLLER für ihre Mithilfe.

<sup>1)</sup> Die von G. O. WILD in angeschmolzenen Amethysten entdeckte ist vermutlich durch  $\text{Fe}^{++}$ , an Eisenoxyd gekettet, bedingt.

**Wien, Institut für Radiumforschung und Technologisches Gewerbemuseum.**

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Januar 1932.



## **Thermodynamische Untersuchungen zum System Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff. II.**

### **Entgegnung auf die Bemerkungen von W. Krings**

Von H. DÜNWALD und C. WAGNER

In einer kürzlich erschienenen Arbeit der Verfasser<sup>1)</sup> wurde die Löslichkeit des Sauerstoffs in Eisen (Wüstit als Nachbarphase) zu weniger als 0,01% zwischen 800° und 1070° C angegeben. W. KRINGS und J. KEMPKENS<sup>2)</sup> hatten früher in ähnlichen Versuchen etwa 0,1% für 715° und 800° C gefunden. In einer neueren Mitteilung versucht W. KRINGS<sup>3)</sup> eine Erklärung für diese Diskrepanz zu geben. Hierzu sei folgendes bemerkt.

1. Die Bemerkungen auf S. 325f. unserer früheren Arbeit über mögliche Gleichgewichtsverschiebungen beim Verdrängen von Gasgemischen sowie über den Einfluß von Gefäßmaterial stellen lediglich eine allgemeine Diskussion von Fehlerquellen dar, auf Grund deren unsere eigene Methode entwickelt wurde, die in erster Linie der Bestimmung des Kohlenstoffgleichgewichtes dienen sollte. Eine Kritik der Arbeiten von W. KRINGS und J. KEMPKENS in dieser Hinsicht ist nicht beabsichtigt worden. Gleichgewichtsverschiebung kommt bei Verdrängung des H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>-Gasgemisches (Methode von KRINGS und KEMPKENS zur Bestimmung der Sauerstofflöslichkeit) nicht in Frage, wäre aber bei Benutzung eines CO<sub>2</sub>-CO-Gemisches für das Kohlenstoffgleichgewicht zu beachten.

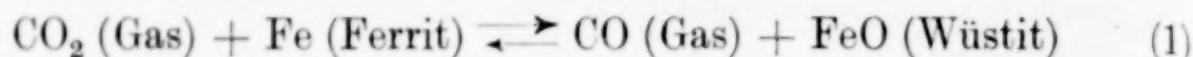
2. W. KRINGS hat nachzuweisen versucht, daß ein Gasgemisch mit einem Kohlendioxyd-Kohlenoxydverhältnis von  $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} = 0,237$  nur etwa dem dritten Teil der Sauerstoffsättigung des Eisens entsprechen soll, während wir mit 61% gerechnet haben und dement-

<sup>1)</sup> H. DÜNWALD u. C. WAGNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **199** (1931), 321.

<sup>2)</sup> W. KRINGS u. J. KEMPKENS, Z. anorg. u. allg. Chem. **183** (1929), 225; **190** (1930), 313.

<sup>3)</sup> W. KRINGS, Z. anorg. u. allg. Chem. **201** (1931), 188.

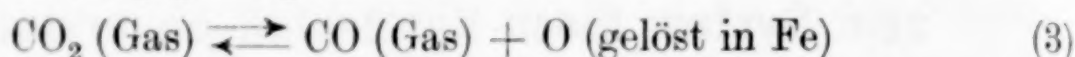
sprechend extrapoliert wurde. Unsere Berechnung gründet sich auf folgende Überlegung. Für das Gleichgewicht:



gilt die Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = \text{const} = K_1. \quad (2)$$

Für das Lösungsgleichgewicht:



ergibt das Massenwirkungsgesetz:

$$c_{\text{O}} = K_2 \cdot \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}. \quad (4)$$

( $c_{\text{O}}$  Sauerstoffgehalt im Eisen,  $K_2$  Massenwirkungskonstante.) Diese Gleichung gilt auch für den Fall, daß Wüstit als Nachbarphase vorliegt und der Sättigungsgehalt im Eisen  $c_{\text{O(sätt.)}}$  erreicht wird.

$$c_{\text{O(sätt.)}} = K_1 \cdot K_2. \quad (5)$$

Aus Gleichung (4) und (5) folgt weiter:

$$\frac{c_{\text{O}}}{c_{\text{O(sätt.)}}} = \frac{1}{K_1} \cdot \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}. \quad (6)$$

Mit  $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} = 0,237$  und  $K_1 = 0,39$  für  $1000^\circ \text{C}$  folgt  $c_{\text{O}}/c_{\text{O(sätt.)}} = 0,61$ .

Die Rechnung von W. KRINGS erfolgt auf Umwegen und hierbei wird die Annahme eingeführt, daß Kohlenstoffaktivität und -gehalt bis zur Sättigung einander proportional sind. Diese Annahme ist jedoch nicht richtig, worauf von uns ausdrücklich hingewiesen wurde.<sup>1)</sup> Mit Einführung der Kohlenstoffaktivität gelangt man im übrigen auch auf dem Wege von W. KRINGS zu Gleichung (6) in identischer Form. Herr KRINGS hat zu dieser Rechnung brieflich seine Zustimmung mitgeteilt.

3. Zur Deutung der Diskrepanz hinsichtlich der Sauerstofflöslichkeit im Eisen hat W. KRINGS ferner darauf hingewiesen, daß möglicherweise der Diffusionsvorgang in dem von uns benutzten Eisenblech zu langsam erfolgt. Allgemein sind bei Untersuchung von Eisenpulvern wesentlich höhere Sauerstofflöslichkeiten als 0,01% gefunden worden. So haben kürzlich H. SCHENCK und E. HENGLER<sup>2)</sup> nach ver-

<sup>1)</sup> H. DÜNWALD u. C. WAGNER, l. c. 337f. sowie Fig. 5.

<sup>2)</sup> H. SCHENCK u. E. HENGLER, Arch. Eisenhüttenwesen 5 (1931), 209.



schiedenen Methoden 0,2% erhalten. In dieser Arbeit wird auch über folgenden Diffusionsversuch berichtet. Eine flachzylindrische Eisenprobe von 17 mm Durchmesser und 4—4,5 mm Dicke (Preßkörper aus reduziertem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )<sup>1)</sup> wurde mit Wüstit umpackt und geglüht. Bei 1000° C stellt sich der Endzustand in bezug auf Sauerstoffgehalt in der Mitte der Probe praktisch innerhalb 800 Stunden ein. Falls Diffusion zeitbestimmend ist, verhalten sich die Reaktionszeiten wie die Quadrate der Schichtdicken. In einem Blech von 0,04 mm Dicke, wie bei unseren Versuchen benutzt, sollte dann das Gleichgewicht innerhalb  $\frac{800}{10000}$  Stunden  $\sim 5$  Minuten erreicht werden. Diese Zeitdauer wird bei den Versuchen in Tabelle 12 unserer Arbeit um  $2^{1/2}$  bis 3 Zehnerpotenzen überschritten. Unsere Reaktionszeiten sollten also eigentlich hinreichend gewesen sein.<sup>2)</sup>

Es ist jedoch bekannt, daß Diffusionskoeffizienten vielfach keine Materialkonstanten darstellen, sondern strukturempfindlich sind und durch die Mitwirkung von Störstellen (außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts) stark erhöht werden. So würde ein größerer Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs in der von H. SCHENCK und E. HENGLER benutzten Probe erwartet werden können. Hiermit muß eine entsprechende Erhöhung des an Störstellen gebundenen Sauerstoffgehalts parallel gehen. Man kommt so zu einer scheinbaren Erhöhung der Löslichkeit des Sauerstoffs in Eisenpulvern über den Wert des stabilen thermodynamischen Gleichgewichts. Man könnte sogar vermuten, daß die hohen Werte von 0,1 bzw. 0,2% zum überwiegenden Teil durch Störstellen bedingt sind (z. B. durch sog. innere Oberflächen). Gerade in jüngster Zeit hat R. SCHENCK<sup>3)</sup> die früher an-

<sup>1)</sup> Diese Angaben verdanken wir einer freundlichen Privatmitteilung von Herrn Dr. H. SCHENCK.

<sup>2)</sup> Auch bei einer Diffusionskonstante  $D$  von nur  $2 \cdot 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/sec sollten wir noch annähernde Gleichgewichtseinstellungen erhalten haben. Zum Vergleich seien einige Zahlenwerte für analoge Systeme mitgeteilt, in denen die Diffusionskonstanten erheblich höher liegen.

Kohlenstoff in Eisen für 930° C . . . . .  $D = 1 \cdot 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/sec.

Stickstoff in Eisen für 550° C . . . . .  $D = 2 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/sec.

Vgl. I. RUNGE, Z. anorg. u. allg. Chem. **115** (1921), 293; G. TAMMANN und K. SCHÖNERT, Z. anorg. u. allg. Chem. **122** (1922), 27; W. EILENDER u. O. MEYER, Arch. Eisenhüttenwesen **4** (1930/31), 343.

<sup>3)</sup> R. SCHENCK, Z. angew. Chem. **44** (1931), 913 (Diskussionsbemerkung zu einem Vortrag von E. PIETSCH).

genommenen hohen Löslichkeitswerte (0,4%)<sup>1)</sup> mit der Bindung an „Aktivzentren“ in Zusammenhang gebracht. Der exakte Beweis für letztere Auffassung steht noch aus. Wir möchten hierin eine wertvolle Arbeitshypothese zur Klärung der vorhandenen Diskrepanzen erblicken.

Zur Methode der Schliffbilder möchten wir mangels eigener Erfahrung nicht Stellung nehmen, aber darauf hinweisen, daß auch hier zwei Auffassungen vertreten werden.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> R. SCHENCK, TH. DINGMANN, P. H. KIRSCHT u. H. WESSELKOCK, Z. anorg. u. allg. Chem. **182** (1929), 97.

<sup>2)</sup> H. SCHENCK u. E. HENGLER, l. c.; H. ESSER, Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931), 73.

**Jena**, *Physikalisch-Chemische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Februar 1932.